



Diogo Alexandre Rodrigues Miguel

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Gerador de misturas gasosas binárias de grande diluição

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Prof. Doutor Orlando M. N. D. Teodoro,
Professor Associado, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Isabel Simões Catarino
Arguente: Prof. Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar Oliveira Ricardo
Vogal: Prof. Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho de 2014

**Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa**

Diogo Alexandre Rodrigues Miguel

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

**Gerador de misturas gasosas binárias
de grande diluição**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Prof. Doutor Orlando M. N. D. Teodoro,
Professor Associado, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Isabel Simões Catarino
Arguente: Prof. Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar Oliveira Ricardo
Vogal: Prof. Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro

Julho de 2014

Gerador de misturas gasosas binárias de grande diluição © 2014 por Diogo Alexandre Rodrigues Miguel, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“Lex I: Corpus omne perseverare in statu suo quiescendi vel movendi uniformiter in directum, nisi quatenus a viribus impressis cogitur statum illum mutare.”

Sir Isaac Newton, Philosophiæ
Naturalis Principia Mathematica, 1687

Agradecimentos

Venho desta forma expressar os meus agradecimentos.

Agradeço a Deus.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Doutor Orlando Manuel Teodoro, por todo o apoio prestado, pelas oportunidades proporcionadas, conhecimentos partilhados, dedicação demonstrada, “raspanetes” apropriados, conselhos práticos, mas acima de tudo por ter promovido em mim um enorme autodidatismo. Sinto que todas as palavras que escrevo são poucas para retribuir tudo o que lhe devo e que com ele aprendi. É para mim a referência daquilo que é um “engenheiro”.

Agradeço ao João Trigueiro, ao Dr. Nenad Bundaleski, ao Dr. Alexander Tolstoguzov e ao Prof. Doutor Augusto Moutinho por toda a motivação, conselhos e ideias discutidas dentro e fora do laboratório, foram fundamentais e insubstituíveis.

Agradeço à Ana Fonseca, à Marta Barreto e ao Tiago Batista por tão bem me terem recebido no Metrovac e me terem ajudado na sua integração numa fase inicial.

Agradeço ao Daniel Martins por todo o entusiasmo e interesse com que sempre me abordou para falar acerca deste trabalho, dando sempre sugestões construtivas e úteis.

Agradeço aos Serviços Técnicos e Oficinas, nomeadamente ao João Faustino e ao Eduardo Jobling, por todo o trabalho desenvolvido para este projeto.

Agradeço a todos os docentes desta faculdade com que me cruzei, principalmente aos professores do Departamento de Física que muito contribuíram para a minha formação académica e desenvolvimento pessoal.

Agradeço a todos os colegas com quem partilhei noites de estudo, com quem realizei trabalhos e com quem vivi momentos académicos, no entanto tenho de destacar os mais presentes durante esta etapa e por quem nutro um carinho tão especial, Isabel Couto, Luís Silva, Miguel Moita, Mónica Lamas, Sara Candeias e Tiago Cunha. Os nossos jantares já não se realizam com tanta frequência mas os bons hábitos não se podem perder já que nossa amizade vai subsistir.

Agradeço a todos os meus amigos cujo núcleo duro se encontra na Trafaria, são para mim um exemplo de amizade, companheirismo, lealdade, honestidade, franqueza e camaradagem.

Agradeço à minha família, em especial aos meus avós, que já perdi mas por quem nutro uma grande admiração e à Cátia Miguel, minha irmã, por ser a minha irmã. É fundamental em tudo que eu sou, na criança que fui e no homem que me tornei. Obrigado por tudo, mantêm-te feliz e especial, és única.

Por fim agradeço aos meus pais, Arnaldo Miguel e Berta Miguel. É a eles que devo tudo o que sou e tudo que atingi. Têm sido o maior apoio durante toda a minha vida. Obrigado por toda a paciência, pela motivação constante, por acreditarem sempre em mim e por me amarem. São o meu maior orgulho e a minha inspiração, amo-os incondicionalmente. Para além de lhes agradecer é a eles que dedico todo este trabalho.

Resumo

A indústria corticeira em Portugal tem uma grande importância a nível económico, social e ambiental. A cortiça utilizada para a produção de rolhas por vezes encontra-se contaminada com 2,4,6-Tricloroanisole. O TCA é o principal responsável pelo odor a “mofo” do vinho, encontrando-se presente em cerca de 80% dos vinhos contaminados.

O objetivo primordial desta tese foi produzir uma fuga de referência rastreável de TCA para ser utilizada como calibrador na indústria corticeira.

Desenvolveu-se um sistema capaz de gerar diluições de TCA em Ar e N₂ com concentrações abaixo do ppb. A concentração gerada é calibrável a partir da pressão de vapor do TCA, da pressão do argon que é o gás de arrasto e da densidade de fluxo de N₂.

A primeira diluição foi obtida colocando dentro de um reservatório TCA sólido e Ar gasoso. De seguida associou-se a esta diluição uma fuga (capilar estrangulado que é uma pequena restrição que proporciona a evacuação de gás com reduzida condutância) com um determinado fluxo.

Confirmou-se que o escoamento estava em regime viscoso e que não era seletivo, isto é, se a razão do fluxo do TCA e de Ar seguia a razão das pressões parciais dos mesmos. Esta confirmação foi feita pressurizando o mesmo reservatório com Árgon e Xénon e verificando se o fluxo de cada um dos gases debitado através da fuga era proporcional à respetiva pressão parcial dentro do reservatório. Estas medições foram feitas por comparação com duas fugas de referência de Ar e de Xe utilizando um espectrómetro de massa do tipo quadrupolo. As fugas de referência também foram construídas no âmbito desta dissertação.

Depois de verificado que os fluxos debitados pela fuga eram proporcionais às pressões parciais, o fluxo proveniente da primeira diluição, de TCA em Ar, encontra-se com um outro fluxo, muito maior de N₂, gerando assim diluições de TCA na ordem dos ppt.

Palavras-chave: TCA, gerador de fluxo, fuga, fuga de referência, diluição, capilar esmagado

Abstract

The cork industry in Portugal has a great importance at an economic, social and environmental level. Cork used for the production of wine stoppers is sometimes contaminated with 2,4,6-Trichloroanisole. TCA is the main responsible for the “mold” smell in the wine, and is present in about 80% of the contaminated wine bottles.

The main purpose of this thesis was to produce a traceable TCA reference leak to be used as a calibrator in the cork industry.

A system capable of generating dilutions below the ppb of TCA in argon and nitrogen was developed. The generated concentration is calculated from the vapor pressure of the TCA, the argon pressure and the flow density of nitrogen.

The first dilution was obtained by placing solid TCA and gaseous argon in a reservoir. Associated to this reservoir was placed a crimped capillary which is a constraint that provides a low conductance for the gas evacuation.

It was confirmed that the flow was in viscous regime and that it was not selective, meaning that the ratio between the TCA flow and the argon flow were proportional to the ratio of their partial pressures.

This confirmation was made by pressurizing the same reservoir with argon and xenon and checking if the flow of each of the gases debited through the leak was proportional to its partial pressure within the reservoir. These measurements were made by comparison with two reference leaks of argon and xenon using a quadrupole mass spectrometer. The reference leaks were also built in this project.

After verifying that the flows coming from the leak were proportional to the partial pressures, this flow from this static dilution of TCA in argon meets a much larger flow of nitrogen, thus creating dilutions of TCA in order of ppt.

Keywords: TCA, flow generator, leak, reference leak, dilution, crimped capillary

Abreviaturas, siglas e símbolos

CEFITEC	Centro de Física e Investigação Tecnológica
TCA	2,4,6-Tricloroanisol
2,4,6-TCA	2,4,6-Tricloroanisol
2,3,6-TCA	2,3,6-Tricloroanisol
2,3,5,6-TeCA	Tetracloroanisol
2,4,6-TBA	Tribromoanisol
PCA	<i>Polychlorinated Anisole</i>
Ph	Radical fenil proveniente de um anel aromático
ppt	<i>parts per trillion</i>
ppb	<i>parts per billion</i>
ppm	<i>parts per million</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>
HS-SPME	<i>Headspace solid-phase-microextraction</i>
SRM	<i>Selected reaction monitoring</i>
RTICC	<i>Reconstructed total ionic current chromatogram</i>

q	Carga
η	Coeficiente de viscosidade
B_0	Coeficiente geométrico do regime viscoso
L	Comprimento
c	Concentração
C	Condutância
s_i'	Constante única para cada gás dependente de S e de s_i
k_b	Constante de Boltzmann
k_H	Constante de Henry
k_P	Constante de Poiseuille
R	Constante universal dos gases perfeitos
Q	Densidade de fluxo ou fluxo
d	Diâmetro
x, y	Distâncias a partir do centro do campo do quadrupolo
s_i	Fator de sensibilidade do quadrupolo a um determinado gás
x_a	Fração molar de a
f	Frequência
I	Intensidade dos picos obtidos em espectrometria de massa
w	Largura da fenda que um fluxo atravessa
λ	Livre percurso médio
m	Massa
$M(a) \setminus M_a$	Massa molecular relativa
h	Metade da altura da fenda que um fluxo atravessa
r_o	Metade da distância entre os elétrodos opostos de um quadrupolo
n	Número de moles
Φ_0	Potencial aplicado
p	Pressão
D	Taxa de depleção
T	Temperatura
v	Velocidade
S	Velocidade de bombeamento de uma bomba de vácuo
V	Volume ou Diferença de Potencial

Índice de Matérias

I.	Enquadramento.....	1
I.1.	Cortiça	1
I.2.	Rolhas	3
I.3.	2,4,6-Tricloroanisol	4
I.4.	Métodos de deteção de TCA.....	5
I.4.1.	Cromatografia gasosa	5
I.4.2.	Deteção de TCA	7
I.5.	Sistema binário	9
I.6.	Esta Tese	11
II.	Geração de misturas gasosas binárias	13
II.1.	Diluição estática	13
II.2.	Diluição dinâmica	13
II.3.	Gerador de misturas gasosas de grande diluição.....	14
II.4.	Regime viscoso, intermédio e molecular.....	15
II.5.	Tipos de fugas	15
II.6.	Fluxo de gás através de fugas de capilar esmagado.....	17
II.7.	Planeamento experimental.....	19
II.8.	Técnicas e equipamentos utilizados	22
II.8.1.	Detetor de fugas	22
II.8.2.	Calibrador de fugas	23
II.8.3.	Espectrometria de massa.....	27
II.8.4.	Espectrometria de massa do tipo quadrupolo.....	28
III.	Construção de fugas de capilar esmagado.....	31
III.1.	Procedimento da construção de fugas.....	31
III.2.	Cálculos do valor das fugas pretendidas	33
III.3.	Resultados do fluxo da fuga da mistura binária	35
III.4.	Calibração das fugas de referência.....	38
IV.	Verificação de arrastamento no sistema binário	41
IV.1.	Sistema de Vácuo	41
IV.2.	Procedimento	44
IV.3.	Resultados.....	47
IV.3.1.	Espectros obtidos	47
IV.3.2.	$p_{Ar}/p_{Xe} = Q_{Ar}/Q_{Xe}$	49
IV.3.3.	Verificação do regime viscoso.....	51
V.	Gerador de fluxo variável de TCA.....	55
V.1.	Gerador de TCA Variável	55
V.2.	Geração de fluxo para diluição final	56
V.2.1.	Cálculo do volume do sistema de calibração	57
V.2.2.	Fluxo de diluição em função da pressão.....	58

V.3.	Cálculo do TCA presente na diluição final	59
V.4.	Resultados do teste sensorial	61
VI.	Conclusão e perspectivas futuras	63
VII.	Bibliografia	65
VIII.	Anexos.....	69

Índice de Figuras

Figura I.1 – Estrutura celular da cortiça obtida por Robert Hooke num microscópio ótico rudimentar [4]	1
Figura I.2 – Distribuição de montado de sobro ao longo da bacia do Mediterrâneo ocidental [6]	2
Figura I.3 – Estrutura química de uma molécula de TCA.....	5
Figura I.4 – Separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel [13].....	6
Figura I.5 – Esquema de montagem de cromatografia gasosa [13]	7
Figura I.6 – Cromatograma reconstruído com a corrente iónica total (RTICC – <i>reconstructed total ion current chromatogram</i>) resultante de análise SRM (<i>selected reaction monitoring</i>) [14]..	8
Figura I.7 – Curva de calibração da quantificação de TCA em função da concentração através de MS [14].....	8
Figura I.8 – Variação da pressão de vapor de uma solução binária que obedece à Lei de Raoult [18].....	10
Figura II.1 – Esquema do gerador de fluxo variável de TCA	14
Figura II.2 – Diagrama de fugas de referência.....	16
Figura II.3 – Esquema de funcionamento da <i>analyzer cell</i> do detetor de fugas [25]	23
Figura II.4 – Esquema de montagem do sistema de calibração [26].....	25
Figura II.5 – Gráfico obtido na determinação de um fluxo de Hélio cujo valor de referência obtido para vácuo era de $2,60 \times 10^{-5}$ mbar L/s.....	26
Figura II.6 – Representação da medição do fluxo de quatro fugas, medida cada uma delas quatro vezes	26
Figura II.7 – Esquema do ionizador [29]	28
Figura III.1 – Esquema da conectividade de um capilar ao detetor de fugas.....	32
Figura III.2 – Fuga de capilar esmagado em construção ligada ao detetor de fugas	32
Figura III.3 – Capilar esmagado soldado a um tubo de 1/4 de polegada	34
Figura III.4 – Esquema de uma fuga de capilar esmagado com reservatório	35
Figura III.5 – Gráfico dos valores de fluxo em função da pressão dentro do reservatório	36
Figura III.6 – Valores de fluxo teóricos correspondentes ao fluxo viscoso, molecular e total.....	37
Figura IV.1 – Esquema do sistema de vácuo implementado.....	41
Figura IV.2 – Esquema do funcionamento de uma bomba de arrastamento molecular [19]	42
Figura IV.3 – Esquema do corte transversal de uma bomba rotativa de dois estágios, I – primeiro estágio, II – segundo estágio [32].....	43
Figura IV.4 – Esquema do quadrupolo e respetivos controladores e ligações	45
Figura IV.5 – Espectro obtido do fundo e utilizado como ajuste	45
Figura IV.6 – Esquema do sistema de vácuo, com especial ênfase atribuído às válvulas associadas às fugas.....	46
Figura IV.7 – Espectro obtido por varrimento de Xe proveniente da fuga de referência	48

Figura IV.8 – Espectro obtido por varrimento de Ar proveniente da fuga de referência	48
Figura IV.9 – Relação entre a razão dos fluxos e a razão das pressões parciais de Ar e de Xe, considerando apenas o valor máximo de intensidade de cada um dos picos	49
Figura IV.10 – Relação entre a razão dos fluxos parciais e a razão das pressões parciais de Ar e de Xe considerando todos os valores de intensidade que contribuem para o pico	50
Figura IV.11 – Percentagem de Xe presente no fluxo proveniente da mistura binária em função da percentagem de Xe existente na mistura	51
Figura IV.12 – Fluxo total da fuga proveniente da mistura binária em função da pressão total	52
Figura IV.13 – Função quadrática que relaciona o fluxo total em função da pressão total	52
Figura V.1 – Esquema do gerador de TCA, enquanto diluição estática	55
Figura V.2 – Esquema do gerador de fluxo variável de TCA.....	56
Figura V.3 – Gerador de fluxo de N ₂	58
Figura V.4 – Fluxo de N ₂ em função da pressão	59
Figura V.5 – Curva de calibração do fluxo de Ar em função da pressão de Ar	60
Figura V.6 – Valores em ppt de diluição de dinâmica de TCA em N ₂ e valores do fluxo gerado de N ₂ em função da pressão a partir da qual o fluxo de N ₂ é debitado.....	61
Figura V.7 – Diluição estática com reservatório associado para se realizar o teste sensorial ...	62

Índice de Tabelas

Tabela I.1 – Limiar da detecção humana de vários compostos em solução alcoólica [10]	4
Tabela I.2 – Legenda do esquema de montagem de cromatografia gasosa.....	7
Tabela II.1 – Legenda do esquema do ionizador	29
Tabela III.1 – Resultados da calibração das fugas de referência	39
Tabela IV.1 – Legenda dos elementos presentes no sistema de vácuo	41
Tabela V.1 – Cálculo do volume do sistema.....	57
Tabela VIII.1 – Tabelas de dados associada ao cálculo do diâmetro da fuga, livre percurso médio e número de Knudsen.....	69
Tabela VIII.2 – Resultados obtidos no capítulo IV	71

I. Enquadramento

I.1. Cortiça

A cortiça, $C_{123}H_{182}O_{56}N$ [1], é a casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*) o que significa que é um tecido vegetal natural [2]. Forma-se por uma colmeia de células microscópicas revestidas maioritariamente por suberina (corresponde a 45% da constituição da cortiça e é responsável pela sua elasticidade e impermeabilidade a líquidos e a gases) e lenhina (27%, composto isolante). Estas células são preenchidas com um gás semelhante ao ar. Na sua composição química identificam-se também vestígios de outros compostos como os polissacáridos (12%, componentes das paredes das células que definem a textura da cortiça), ceroides (6%, compostos polifenólicos responsáveis pela cor) e taninos (5%, compostos hidrofóbicos responsáveis também pela impermeabilidade) [3]. Existem cerca de 800 milhões de células numa só rolha de cortiça, cerca de 40 milhões de células por cm^3 . As células foram descobertas por Robert Hooke em 1665 ao observar num microscópio um pedaço de cortiça e verificar que era composto por cavidades poliédricas [3].

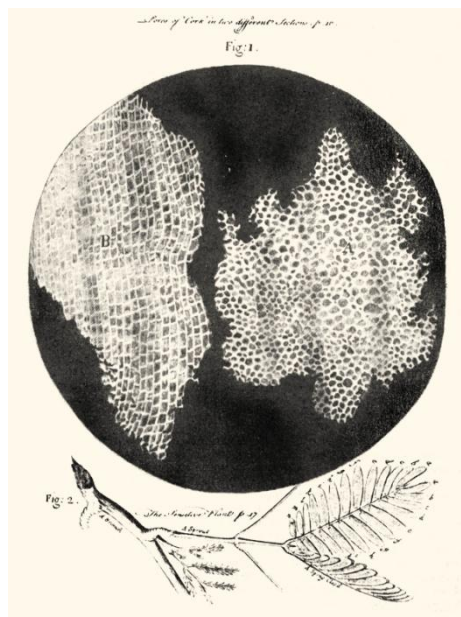


Figura I.1 – Estrutura celular da cortiça obtida por Robert Hooke num microscópio ótico rudimentar [4]

Cada sobreiro demora 25 anos até poder ser descortiçado, sendo que a partir daí é que se descortiça de 9 em 9 anos. Só a partir do terceiro descortiçamento é que a cortiça, então denominada amadia, tem a qualidade necessária para ser utilizada na produção de rolhas. As duas primeiras extrações dão origem a cortiça virgem e a cortiça secundeira. Estas duas assim como a cortiça retirada da base da árvore são utilizadas como matéria-prima para isolamentos e revestimentos nas mais diversas áreas, como a construção, moda, *design*, saúde, produção de energia ou indústria aeroespacial [2].

A extração é feita entre Maio e Agosto quando a árvore se encontra numa fase em que o seu crescimento é mais ativo e assim se consegue descortiçá-la sem ferir o seu tronco. Uma vez que a casca do sobreiro se autorregenera, este pode ser descortiçado cerca de 17 vezes ao longo da sua vida, que é em média de 200 anos [2].

A cortiça tem sucintamente as seguintes características:

- Leve, elástica e compressível;
- “Impermeável” a líquidos e a gases;
- Capacidade de isolamento térmico e acústico;
- É de combustão lenta;
- Tem elevada resistência ao atrito;
- É hipoalergénica, além de ser suave ao toque [5].

Os montados de sobreiro ocupam cerca de 2,2 milhões de hectares na bacia do Mediterrâneo ocidental, Portugal e Espanha detêm cerca de 80% da área de distribuição da espécie. De toda a extensão de sobreiro retiram-se cerca de 340 mil toneladas de cortiça. Portugal é o maior produtor, detendo um terço da área global de sobreiros, sendo ainda responsável por 55% da transformação mundial. Em Portugal o sobreiro é ainda considerado a Árvore Nacional, ocupando 23% da área florestal do país [6].

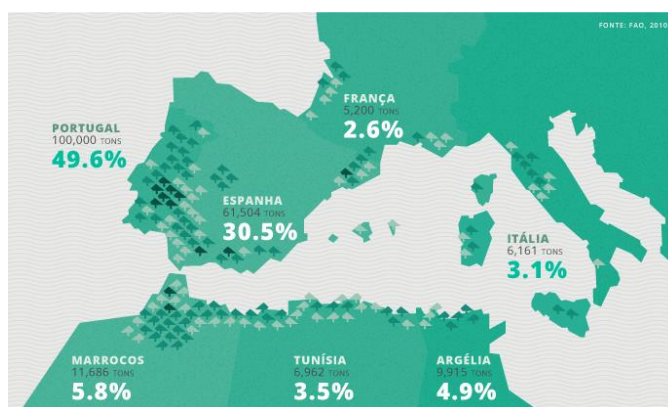


Figura I.2 – Distribuição de montado de sobreiro ao longo da bacia do Mediterrâneo ocidental [6]

Em Portugal dependem desta indústria cerca de setecentas empresas, as quais são responsáveis por milhares de postos de trabalho [7].

I.2. Rolhas

As rolhas de cortiça permitem que algum oxigénio entre em contacto com o vinho após o seu engarrafamento. A qualidade de alguns vinhos está relacionada com as variações de permeabilidade de oxigénio entre rolhas. Estudos indicam que rolhas de materiais sintéticos e *screw caps* poderão diminuir a qualidade de alguns vinhos devido à menor permeabilidade ao oxigénio. As rolhas continuam desta forma a oferecer características únicas ao vinho, pois além de ser tradicional abrir uma garrafa com uma rolha de cortiça (sendo deselegante para um apreciador de vinho abrir uma garrafa selada com uma *screw cap*), são ainda produtos naturais, quimicamente inertes e não poluentes. Promovem ainda a correta micro-oxigenação de alguns vinhos, processo este fundamental no envelhecimento e na modificação da sua cor, pois tanto o excesso de oxigénio como a sua falta podem dar origem a um vinho defeituoso [8].

A cortiça é, como tal, o principal material utilizado na fabricação de rolhas utilizadas na vedação de bebidas. O vinho é uma bebida apreciada devido à sua cor, tonalidade e à variedade dos seus sabores e aromas. Os aromas do vinho, florais ou frutados devem-se aos compostos químicos que nele se encontram ou da madeira onde o vinho é envelhecido. No entanto, também podem estar presentes no vinho odores ou sabores indesejáveis, que lhe irão retirar valor. Um dos principais causadores deste problema é proveniente de algumas rolhas de cortiça, pois determinados fungos que nelas se encontram causam a passagem do odor a mofo para o vinho, o que provoca um enorme problema, tanto para a indústria enológica como para a indústria corticeira. Estima-se que entre 2% e 4% do vinho se encontra contaminado, dos quais cerca de 80% estão contaminados com este odor a mofo, cujo principal responsável é o 2,4,6-Tricloroanisol, TCA, $C_7H_5Cl_3O$ [9].

A indústria possui vários métodos de tratamento de rolhas, ou através da eliminação das causas da contaminação por métodos de esterilização ou desodorizando as rolhas reduzindo os níveis de TCA presentes. Estes métodos não são muito eficazes pois a esterilização das rolhas é feita através de processos químicos, limitados devido à baixa permeabilidade da rolha, enquanto a radiação apesar de conseguir eliminar alguns micro-organismos, atua à superfície, podendo assim danificar a rolha sem eliminar na totalidade o TCA existente. A desodorização consiste no aquecimento da rolha levando à evaporação total ou parcial das substâncias responsáveis pelos odores. No entanto como já referido, a cortiça é um mau condutor térmico. A lavagem com solventes ou contacto com vapores também não é um método eficaz devido à fraca adsorção de líquidos por parte da cortiça [9].

Um método alternativo consiste na inclusão de um revestimento à rolha com polímeros. Todavia, com a adição de revestimentos nas rolhas, poderá contaminar-se o vinho com outras substâncias.

I.3. 2,4,6-Tricloroanisol

Os anisóis são um éter com a fórmula Ph-O-CH_3 , sendo o Ph um radical fenil proveniente de um anel aromático.

Os fenóis são uma molécula constituída por um ou mais grupos hidroxilo, OH, ligados a um anel aromático. Apesar de possuírem o grupo OH característico dos álcoois são mais ácidos que estes.

Os anisóis e os fenóis quando têm um halogéneo na sua composição são haloanisóis ou halofenóis, respetivamente. Os halogéneos que os constituem poderão ser átomos de cloro, flúor, iodo ou brómio.

Os haloanisóis foram identificados pela primeira vez como a fonte do conhecido cheiro a “mofo” em 1962 num lote de frangos e de ovos de galinha. O composto identificado foi o 2,3,5,6-TeCA (Tetracloroanisol) [10]. Em 1974 foi identificado esse mesmo odor num lote de frangos de aviário devido ao TCA, de origem microbiana e cuja fonte de contaminação era a areia e a água [10].

No vinho, o TCA foi detetado pela primeira vez em 1981 como responsável pelo odor a “mofo” e em 1982 voltou a ser identificado com recurso à combinação de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). O limiar de perceção humana foi determinado como sendo na ordem dos ppt (*parts per trillion*, ou em português, partes de soluto para 10^{12} partes de solução) [10].

Presumiu-se que o TCA se formou como sendo a cloração de compostos de lingüina quando se desinfeta a cortiça com lixívia [11]. Em 1989 foram identificados outros componentes que produzem o mesmo tipo de odores, sendo o TCA o principal contaminante [10].

Os haloanisóis formam-se como mecanismo de defesa contra halofenóis em vários organismos. Enquanto os haloanisóis são compostos inofensivos, os halofenóis são altamente tóxicos.

Tabela I.1 – Limiar da deteção humana de vários compostos em solução alcoólica [10]

Composto	Limiar de deteção em solução alcoólica (ng/L)
2,4,6-TCA	1,5 a 3
2,3,4,6-TeCA	5 a 15
PCA	Superior a 50
2,4,6-TBA	3,4

O TCA é o haloanisol com limiar de deteção mais baixa e que se encontra em maior concentração nas rolhas de cortiça, sendo por isso o composto que mais contribui para o odor a mofo encontrado em alguns vinhos.

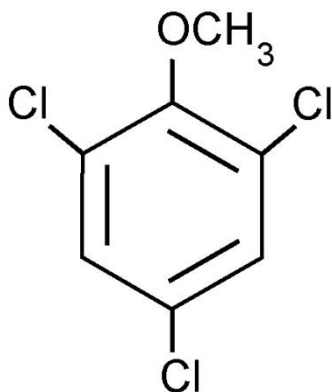


Figura I.3 – Estrutura química de uma molécula de TCA

I.4. Métodos de deteção de TCA

Existem vários métodos de deteção de TCA nos vinhos e nas rolhas de cortiça, normalmente métodos de análise química de extração associados à cromatografia gasosa (GC) e à espectrometria de massa (MS) [9].

O trabalho executado por Isabel Couto [12] pretendia desenvolver um novo método de deteção, com base na estimulação da corrente iónica positiva de iões alcalinos por gases halogenados. Os gases halogenados criam uma dupla camada na superfície de um emissor alcalino, o que, aumentando a função de trabalho, aumenta a corrente iónica.

I.4.1. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa baseia-se na eluição de uma determinada amostra. A amostra é dissolvida numa fase móvel que irá atravessar uma fase estacionária. A fase móvel e a estacionária são imiscíveis. Visto que existem várias combinações entre as fases móveis e as fases estacionárias, é implícito que a cromatografia tenha uma série de técnicas diferenciadas [13].

A eluição é o processo no qual um composto é separado em cada um dos seus constituintes. A substância será decomposta através do eluente que é a solução que arrasta a amostra e a separa nos produtos desta eluição, os eluatos. Estes separam-se devido à mobilidade própria de cada um enquanto atravessam um determinado material, a fase

estacionária, que pode ser um sólido ou um líquido. Cada eluato tem um tempo de retenção característico que depende da afinidade das suas moléculas com a fase estacionária [13].

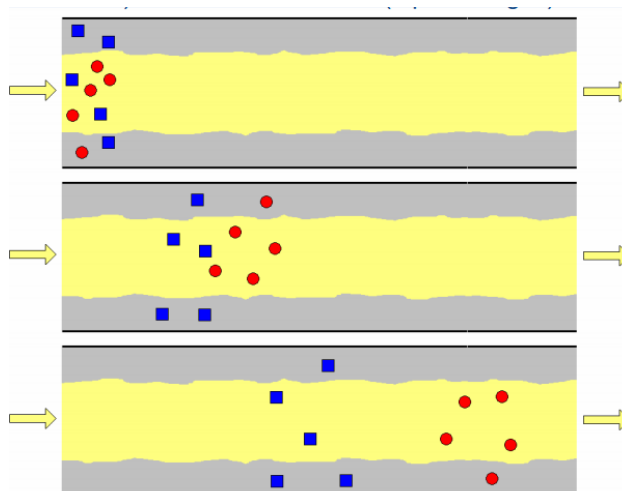


Figura I.4 – Separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel [13]

Na cromatografia gasosa a fase estacionária é um filme que reveste um capilar e a fase móvel é um gás inerte que empurra a amostra através da fase estacionária [13].

A amostra é inicialmente vaporizada numa câmara de vaporização contida numa micro-seringa, que através de um septo aspira a amostra para a câmara de vaporização. A amostra dissolve-se no gás de arrasto e a mistura entra na coluna. A coluna é um capilar, cujas paredes internas se encontram revestidas pela fase estacionária. A composição da fase estacionária irá depender da amostra a ser analisada. A coluna encontra-se dentro de um forno, permitindo o controlo da temperatura da eluição. À saída da coluna encontra-se um detetor e um sistema de aquisição de dados [13].

O espectro obtido da cromatografia, o cromatograma, é um gráfico que relaciona a intensidade do sinal captado pelo detetor, que corresponde à concentração da cada substância em função do tempo. Os picos são curvas Gaussianas que representam o tempo que um determinado composto demorou a ser eluído [13].

Depois da cromatografia gasosa ter separado os componentes da amostra, a espectrometria de massa poderá identifica-los.

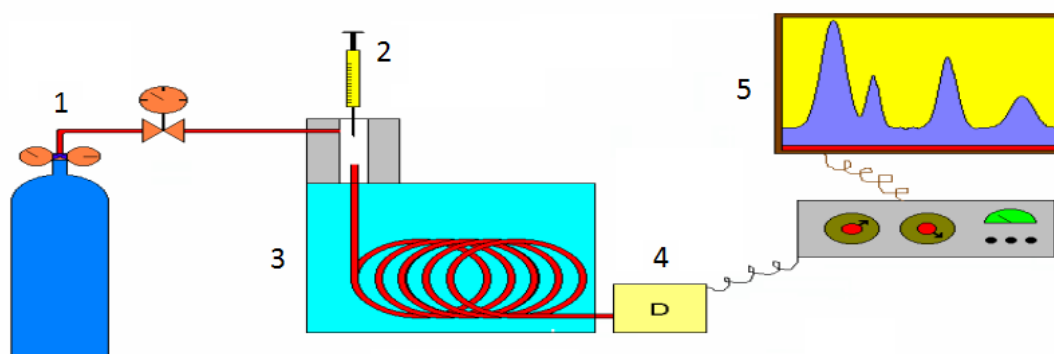


Figura I.5 – Esquema de montagem de cromatografia gasosa [13]

Tabela I.2 – Legenda do esquema de montagem de cromatografia gasosa

1	Gás de arrasto
2	Injetor
3	Coluna dentro do forno
4	Detetor
5	Sistema de aquisição

I.4.2. Deteção de TCA

Seguidamente apresenta-se um exemplo da utilização de GC-MS para a deteção de TCA, experiência feita por Stephan Baumann e Kawaljit Tandon [14].

Foram colocados em frascos de 20mL amostras de 2,4,6-TCA de forma a obter concentrações de 1,5,10,15 e 20ng/L em vinho Cabernet Sauvignon com 13% álcool (v/v). Além disso em cada um destes frascos foi colocado 2,3,6-TCA de forma a obter a concentração de 10ng/L para ser utilizado como referência. Adicionou-se ainda 2g de HCl por 10mL de solução para atuar como catalisador da extração.

Fez-se *headspace solid-phase-microextraction* (HS-SPME) durante 30 minutos à temperatura ambiente, isto é, com os frascos fechados, colocou-se uma fibra de forma a adsorver os constituintes que se encontravam no *headspace* do frasco, para posteriormente se analisarem os constituintes da pressão de vapor. As fibras utilizadas foram as 50/30µm DVB/Carboxen/PDMS StableFlex SPME.

A posterior desadsorção destas fibras foi feita durante 2 minutos a 250°C no forno e foram colocadas na coluna cromatográfica através de um injetor do tipo *split/splitless* [14]. Este injetor tem vantagem de impedir a introdução de compostos não voláteis da amostra, embora discrimine os compostos com alto ponto de ebulição e termicamente instáveis [13].

De seguida os vapores adsorvidos pela fibra foram arrastados pelo gás de arrasto, neste caso o hélio, através do capilar, que tendo um comprimento de 15m e um diâmetro de

0,15mm leva a que ocorram várias colisões entre o gás e o capilar, havendo assim a separação dos constituintes da amostra devido às diferentes mobilidades [14].

Após os eluatos percorrerem o capilar foram detetados e sujeitos a espectrometria de massa, neste caso foi utilizado um quadrupolo triplo, de modo a serem identificados [14].

Os resultados obtidos em GC estão apresentados na figura I.6.

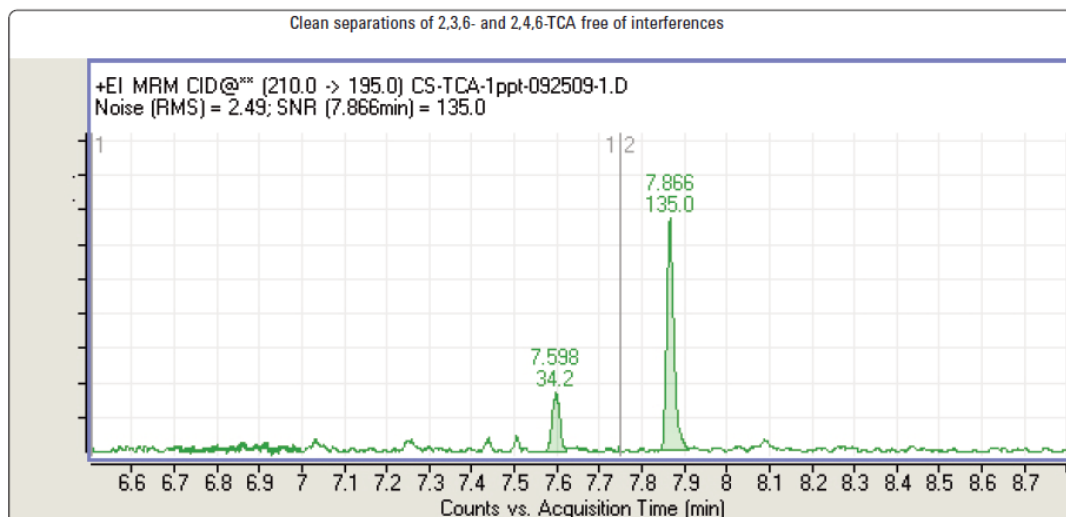


Figura I.6 – Cromatograma reconstruído com a corrente iónica total (RTICC – *reconstructed total ion current chromatogram*) resultante de análise SRM (*selected reaction monitoring*) [14]

Verifica-se uma clara separação entre os picos de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA, de onde se pode observar que eluíram ao fim de 7,598 minutos e 7,866 minutos respetivamente. Aqui a concentração de 2,4,6 TCA era de 1ng/L [14].

De seguida apresentam-se as quantificações em MS da quantidade de 2,4,6-TCA em todas as concentrações utilizadas, 1,5,10,15 e 20 ng/L que correspondem a 1,5,10,15 e 20 ppt de fase sólida em fase líquida [14].

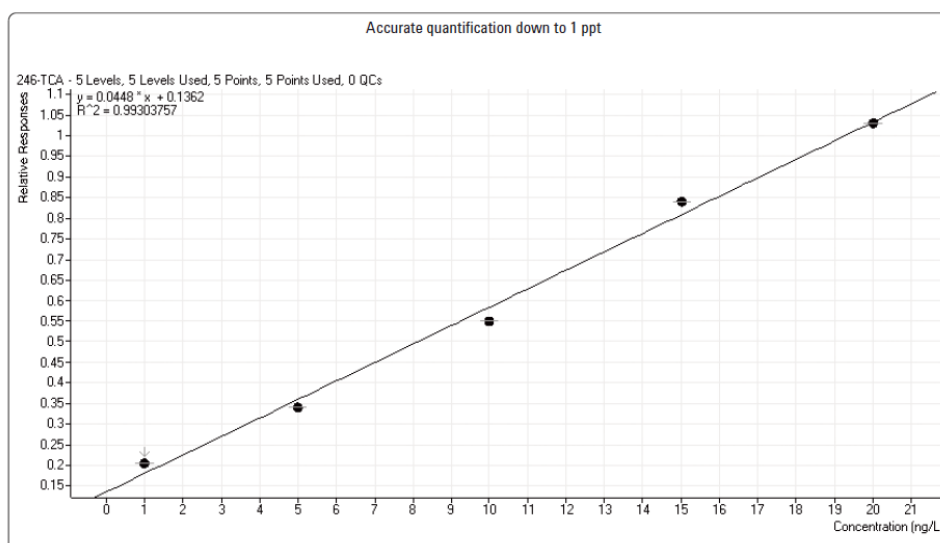


Figura I.7 – Curva de calibração da quantificação de TCA em função da concentração através de MS [14]

Como se pode observar na figura I.7, existe uma proporcionalidade entre a intensidade dos picos e as respectivas concentrações de TCA na solução.

I.5. Sistema binário

Como foi descrito na experiência de Stephan Baumann e Kawaljit Tandon, utilizaram-se soluções com determinadas concentrações de TCA em fase líquida, no caso vinho [14]. No entanto, não se sabe até que ponto a proporção existente na fase líquida será a mesma que na fase de vapor, isto é, se a fração molar de TCA e de etanol numa solução serão proporcionais às suas pressões de vapor.

A lei de Henry diz que “a temperatura constante, a quantidade de cada gás que se dissolve num determinado volume de um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial desse gás em equilíbrio com o líquido”. Outra forma de dizer isto refere que a solubilidade de um gás num líquido é diretamente proporcional à pressão do gás acima do líquido [15].

A lei de Henry pode traduzir-se por:

$$p = k_H c \quad (I.1)$$

Aqui p representa a pressão parcial de soluto, c a concentração de soluto e k_H é a constante de Henry.

Por sua vez a lei de Raoult afirma que a pressão de vapor total de uma solução ideal, depois de atingido o equilíbrio, é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais e da fração molar dos mesmos [15], isto é:

$$p_{vapor, total} = p_a x_a + p_b x_b \quad (I.2)$$

Uma solução ideal é uma solução com propriedades termodinâmicas semelhantes às de uma mistura de gases ideal, isto é, a entalpia da solução é zero [16].

Uma solução de TCA em etanol com uma concentração 1ng/L. O etanol tem uma pressão de vapor de 5,95kPa [17], isto é, 59,5mbar e a pressão de vapor do TCA é de 0,02mbar [12]. Sendo a massa molar de TCA $M(C_7H_5Cl_3O)=211,47g/mol$, calcula-se o número de mol, n , de 1ng de TCA, que corresponde a $4,73 \times 10^{-12} mol$. Por sua vez, a massa molar de etanol é $M(C_2H_6O)=46,07g/mol$, e a sua densidade é de $0,789g/cm^3$. Assim o número de mol de 1L de etanol é de 17,13mol. Calculando a razão das pressões parciais prevista pela lei de Raoult obtemos:

$$\frac{p_{\text{etanol}} \cdot x_{\text{etanol}}}{p_{\text{TCA}} \cdot x_{\text{TCA}}} = \frac{59,5 \times \frac{17,13}{17,13 + 4,73 \times 10^{-12}}}{0,02 \times \frac{4,73 \times 10^{-12}}{17,13 + 4,73 \times 10^{-12}}} = 1,08 \times 10^{16} \quad (1.3)$$

Como se pode verificar, existe uma diferença de concentração em pressão de vapor de 16 ordens de grandeza entre o etanol e o TCA, superior às 12 ordens de grandeza existentes na respetiva solução aquosa.

Regressando à equação 1.2, visto que o somatório das frações molares é 1 obtém-se:

$$p_{\text{total}} = p_a(1 - x_b) + p_b x_b = p_a - x_b(p_b - p_a) \quad (1.4)$$

Isto é, a pressão total é uma função linear dependente da fração molar da componente b, como indica a figura 1.8.

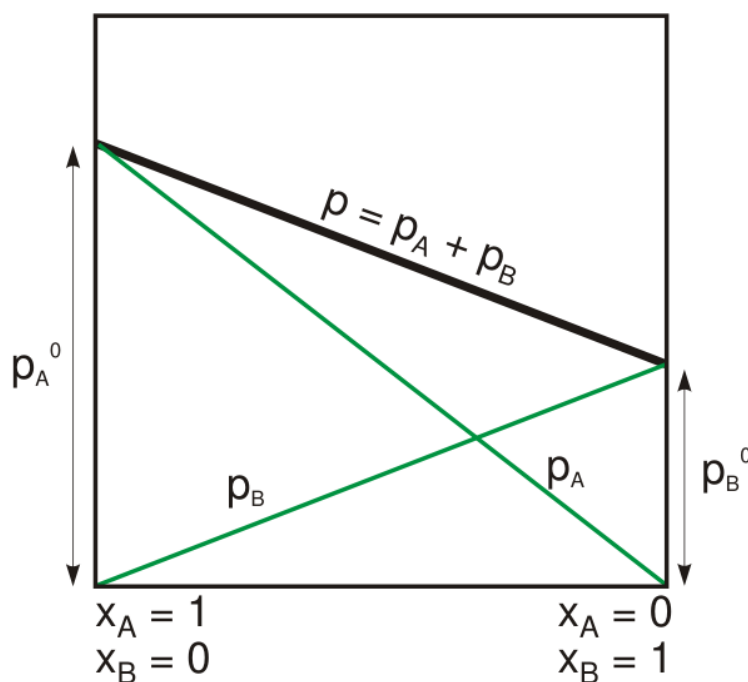


Figura 1.8 – Variação da pressão de vapor de uma solução binária que obedece à Lei de Raoult [18]

Assim, a construção de um sistema binário de misturas gasosas de concentração conhecida é fundamental, pois sabendo a concentração a que este se encontra, poderá ser utilizado como referência, e assim ajudar na obtenção de resultados mais fiáveis, tanto na utilização direta em ensaios, como para estudar a quantidade de TCA que se encontrará em vapor para uma determinada concentração em solução.

I.6. Esta Tese

O objetivo primordial desta tese foi produzir uma fuga de referência rastreável de TCA para ser utilizada como calibrador na indústria corticeira. Este trabalho foi realizado no Metrovac – Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo, da linha 1 do CEFITEC (Centro de Física e Investigação Tecnológica) da FCT/UNL.

Desenvolveu-se um sistema capaz de gerar diluições de TCA em Ar e N₂ com concentrações abaixo do ppb (*parts per billion*, isto é, diluição de 1 parte de TCA em 10⁹). A concentração gerada é calibrável a partir das pressões de vapor do TCA, da pressão do gás de arrasto, o Ar e da densidade de fluxo (de agora em diante denominada fluxo) de N₂. Inicialmente colocou-se TCA sólido e Ar gasoso dentro de um reservatório. De seguida associou-se a esta diluição uma fuga (capilar estrangulado, criando uma pequena restrição, que proporciona a evacuação de gás com reduzida condutância) com um determinado fluxo. Para este fim, foi necessário confirmar se o escoamento estava em regime viscoso e se não era seletivo, isto é, se a razão do fluxo do TCA e de Ar seguia a razão das pressões parciais dos mesmos, isto é:

$$\frac{Q_{Ar}}{Q_{TCA}} = \frac{p_{Ar}}{p_{TCA}} \quad (I.5)$$

O fluxo proveniente desta diluição estática encontra-se com um outro fluxo, muito maior, de N₂, gerando assim diluições de TCA na ordem dos ppt.

O trabalho desenvolvido nesta tese é apresentado em seis capítulos.

Este primeiro capítulo tem como propósito enquadrar o leitor na temática da dissertação aqui elaborada, demonstrando a importância que as rolhas e a indústria corticeira têm em Portugal, tanto a nível social, como económico e ambiental, sendo por isso importante intervir na questão da contaminação de TCA nas rolhas de cortiça. Neste capítulo ainda se dá um exemplo de deteção de TCA na indústria, assim como se descrevem possíveis formas de descontaminação.

O segundo capítulo descreve os fundamentos teóricos que são o alicerce desta dissertação. É neste capítulo que se demonstra teoricamente que numa mistura gasosa binária a razão dos fluxos parciais em regime viscoso deve ser igual à razão das pressões parciais. Ainda neste capítulo se elucida o leitor para diferentes tipos de fugas, de fluxos e de diluições. Seguidamente é descrito o trajeto percorrido ao longo deste trabalho referindo sucintamente o que se pretende provar e de que forma. Por fim é descrito o funcionamento dos equipamentos e dos métodos utilizados, isto é, do detetor de fugas, do calibrador de fugas, para além da descrição da espectrometria de massa do tipo quadrupolo.

O terceiro capítulo descreve pormenorizadamente a construção das fugas de capilar esmagado, tanto as fugas que foram utilizadas como referências, como a fuga de capilar esmagado que debita a partir de um reservatório com uma mistura gasosa binária. Este capítulo ainda apresenta os resultados obtidos para os fluxos obtidos com estas fugas.

O quarto capítulo tem como propósito provar os cálculos teóricos demonstrados no segundo capítulo, isto é, a razão dos fluxos parciais é igual à razão das pressões parciais, quando o fluxo proveniente de uma mistura binária é debitado através duma fuga em regime viscoso. Para isso mediram-se vários fluxos de uma mistura binária e compararam-se os mesmos com as pressões parciais.

O quinto capítulo descreve a construção do gerador de fluxo variável de TCA, objetivo principal desta dissertação. Neste capítulo serão descritos pormenorizadamente todos os passos da construção desta fuga, inicialmente é obtido numa diluição, uma concentração de alguns ppm (*parts per million*, 1 parte de TCA para 10^6 partes de Ar) de TCA em Ar. Posteriormente é obtida numa diluição dinâmica uma concentração de TCA em N_2 de alguns ppt. Infelizmente não se pôde realizar um ensaio quantitativo dado que o quadrupolo não tinha sensibilidade suficiente para detetar o fluxo de TCA. Ainda assim fez-se um teste sensorial, cujos resultados também são apresentados.

No sexto capítulo são finalmente apresentadas as conclusões tiradas com a realização deste trabalho de dissertação assim como se projeta de que forma este trabalho poderia ser melhorado, comprovado e por fim, implementado na indústria.

II. Geração de misturas gasosas binárias

II.1. Diluição estática

Uma diluição gasosa estática consiste, como o nome indica, numa diluição em que se colocam dois gases a pressões diferentes no mesmo reservatório. Nesta diluição estática, se nenhum dos gases for adsorvido ou absorvido pelas paredes do reservatório, ou se abandonarem o reservatório em quantidades proporcionais às pressões a que se encontram, a razão entre as suas quantidades será sempre a mesma se a mistura for homogénea.

No trabalho desenvolvido por Isabel Couto, Método para deteção de 2,4,6-TCA por contaminação de gases halogenados de uma superfície emissora de iões positivos [12], gerou-se uma diluição estática. Esta diluição de TCA em N_2 , com as concentrações de 1ppm, 1ppb e 1ppt foi feita em reservatórios adequados e específicos para se utilizar em cromatografia, os *1L Cali-Bond 5-Layer Pillow Shapped Gas*. No entanto a diluição nestes sacos não funcionou, pois não foi detetado TCA em GC-MS. Os motivos que levaram à não deteção de TCA não foram compreendidos. Todavia existe a possibilidade de ter ocorrido adsorção ou absorção de TCA nas paredes poliméricas do saco, visto que nem nos sacos com maiores concentrações de TCA este foi detetado.

Dado que a diluição estática não resultou, optou-se por se realizar neste trabalho uma diluição dinâmica.

II.2. Diluição dinâmica

Uma diluição dinâmica consiste na geração de fluxos gasosos de valores conhecidos em contínuo. Assim podem-se gerar as diluições adicionais que se pretender, assegurando que os fluxos têm determinada razão entre eles.

O procedimento para gerar esta diluição dinâmica é o seguinte, dentro de um reservatório coloca-se TCA sólido e pressuriza-se com árgon. O escoamento do reservatório é feito através de uma restrição de condutância reduzida, sendo que este fluxo deverá ser do tipo viscoso para que não se verifique uma seletividade dos gases que saem. Verificando que esta fuga se encontra em regime viscoso, espera-se que a razão entre o fluxo de Ar e o fluxo de TCA seja proporcional à razão das suas pressões parciais.

Inicialmente, o TCA poderá ser absorvido ou adsorvido, mas este processo irá levar a uma saturação das paredes do reservatório e obter-se-á um equilíbrio. Seguidamente, ao se ter um fluxo de TCA constante, gera-se um outro fluxo muito maior, de N_2 , que se irá encontrar

com o fluxo de Ar+TCA. Este encontro entre dois fluxos é que corresponderá à diluição dinâmica, pois consiste numa proporcionalidade gerada por dois fluxos diferentes.

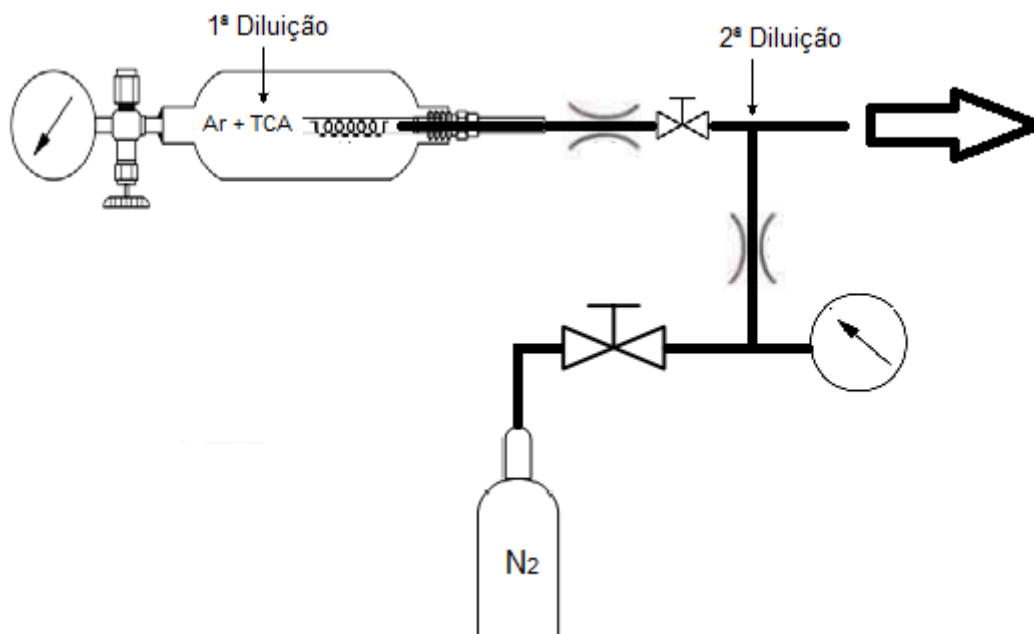


Figura II.1 – Esquema do gerador de fluxo variável de TCA

II.3. Gerador de misturas gasosas de grande diluição

O gerador de misturas gasosas de grande diluição projetado tem como descrito duas fases. Uma primeira diluição, estática, foi feita colocando num reservatório TCA e Árgon. O TCA foi colocado dentro de um “saco de chá” e pendurado no reservatório de forma a tentar assegurar que a sua pressão de vapor fosse uniformemente diluída em todo o reservatório. Depois o reservatório foi pressurizado com Ar a cerca de 20 bar. Associada a este reservatório encontrar-se uma restrição, já referida, e que consiste num capilar esmagado com uma condutância muito reduzida, criando assim uma fuga com um fluxo de TCA e de Ar.

Uma vez que as paredes do reservatório se encontrem saturadas com TCA, e assegurando que o regime do fluxo através da fuga é viscoso, espera-se que a razão dos fluxos de TCA e Ar sejam proporcionais à razão entre as suas pressões parciais. Visto que se irá medir o fluxo de Ar, sendo a pressão de Ar de 20bar e a pressão de vapor de TCA de 0,02mbar [12], facilmente se calcula o valor do fluxo de TCA. Esta primeira diluição não se esgota facilmente uma vez que o escoamento é muito reduzido e a pressão a que o reservatório se encontra é elevada.

Por fim colocou-se uma cruzeta que recebe o fluxo de gás proveniente desta fuga e um fluxo de gás proveniente de uma outra restrição, muito maior, de N₂. Desta forma obter-se-á a diluição pretendida, abaixo dos ppb. Por exemplo, se no fluxo inicial de TCA e Ar, a diluição de

TCA em Ar corresponder a 1ppm, isto é, se o fluxo de TCA for um milhão de vezes mais pequeno que o de Ar, se gerarmos um fluxo de N₂ um milhão de vezes maior que o de Ar, obteremos um fluxo cuja concentração de TCA será de 1ppt. Isto implica que existirá a possibilidade de gerar fluxos com diferentes diluições, variando-se inicialmente a pressão com que se enche o reservatório com Ar e posteriormente variando o fluxo de N₂.

II.4. Regime viscoso, intermédio e molecular

A condutância é a medida da facilidade de escoamento de um gás. Num tubo depende das suas dimensões e também do regime em que o fluxo se encontra. Existem diferentes tipos ou regimes de fluxo: turbulento, viscoso, intermédio e molecular. O regime turbulento verifica-se, por exemplo, quando o gás começa a ser bombeado por uma bomba de vácuo, ou seja, quando a pressão e a velocidade dos gases são muito elevadas. O regime viscoso verifica-se quando o gás se desloca em camadas finas sobrepostas, sendo que a maior velocidade é obtida na parte central do tubo e o livre percurso médio das moléculas é limitado pelas colisões entre elas. O regime intermédio é o regime de transição entre o fluxo viscoso e molecular. Por fim, o regime molecular ocorre quando o livre percurso médio é superior ao diâmetro do tubo, e como tal, é limitado pelas dimensões do mesmo, sendo que praticamente todas as colisões existentes são entre as moléculas e as paredes, ao invés de serem as moléculas entre elas a colidirem, como no regime viscoso [19].

É por este motivo que o fluxo necessário nas fugas construídas não pode ser molecular, para que na mistura binária, o gás com maior pressão parcial no reservatório, arraste o gás que existe em menor quantidade.

II.5. Tipos de fugas

As fugas de referência são geradores de fluxo constante que são tipicamente utilizadas para calibrações e testes de sensibilidade. Geralmente são pequenas restrições de muito reduzida condutância. Os seus valores normalmente são apresentados em mbar L/s, mol/s ou Pa m³/s. As fugas de referência podem ser divididas em dois grupos, as fugas com reservatório que contêm o seu próprio gás e as fugas sem reservatório, nas quais o gás é adicionado durante o ensaio. A figura II.2 é um diagrama com a classificação das fugas de referência.

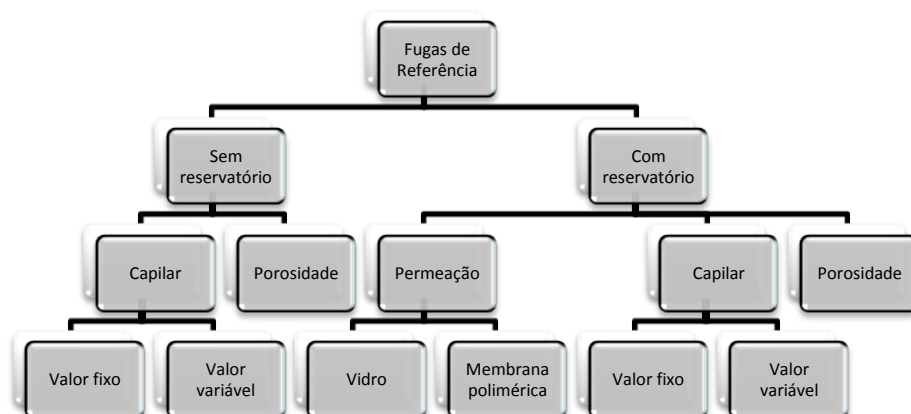


Figura II.2 – Diagrama de fugas de referência

As fugas de capilar são compostas por um peça de metal ou de vidro fixada numa estrutura metálica, com um orifício. O gás flui pelo orifício com uma determinada taxa de fuga assim que se encontra sujeita a um diferencial de pressão. As fugas de capilar ou orifício encontram-se disponíveis em duas versões distintas: fugas com taxa de fuga fixa ou variável.

As fugas de permeação baseiam-se na difusão de um gás através de uma membrana. Assim, o gás permeia a membrana da zona de maior concentração para a menor concentração.

As fugas de porosidade consistem numa peça metálica, de vidro ou de cerâmica com poros extremamente finos, cuja maior vantagem consiste na obtenção de um regime de fluxo do tipo molecular.

Em relação às fugas de capilar e de permeabilidade, como é evidente existem vantagens e desvantagens associadas à sua utilização. As taxas de fluxos obtidos com ambas dependem da diferencia de pressão. A maior desvantagem das fugas de permeabilidade prende-se com a dependência da permeação de um gás a uma determinada parede ou membrana. A grande desvantagem das fugas de capilar consiste na sua tendência a entupir, que poderá levar a um bloqueio parcial ou total do capilar. Este entupimento pode ocorrer na presença de impurezas, partículas sólidas ou devido à condensação de vapores.

As fugas criadas no âmbito desta tese são todas de capilar esmagado, que apesar de ser um processo moroso e no qual é difícil atingir o valor pretendido, permite a obtenção de resultados precisos. São feitas através do esmagamento de um capilar com o auxílio de um alicate apropriado.

II.6. Fluxo de gás através de fugas de capilar esmagado

Em regime viscoso, o fluxo de um gás através de um tubo cilíndrico é dado pela fórmula de Poiseuille [19]:

$$Q_v = 2,46 \times 10^{-2} \frac{d^4}{\eta L} p_m (p_1 - p_2) \quad (\text{II.1})$$

Em que Q_v representa o fluxo do tipo viscoso em mbar L/s, $2,46 \times 10^{-2}$ é um valor constante e como tal de agora em diante será definido como k_p , d representa o diâmetro do tubo em cm, L representa o comprimento do tubo em cm, η o coeficiente de viscosidade medido em poises e p_m representa a pressão média entre p_1 e p_2 , que são respetivamente as pressões à entrada e à saída do tubo [19], todas estas pressões em mbar. Nesta experiência temos um reservatório pressurizado que irá escoar através de um capilar para a atmosfera, assim sendo p_1 é a pressão dentro do reservatório, e p_2 será a pressão para a qual o gás escoará.

$$p_m = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad (\text{II.2})$$

Utilizando na expressão II.1 a transformação definida em II.2 e definindo que $k_p = 2,46 \times 10^{-2}$ pode-se escrever:

$$Q_v = \frac{k_p d^4}{\eta L} \left(\frac{p_1 + p_2}{2} \right) (p_1 - p_2) \quad (\text{II.3})$$

Simplificando a expressão anterior obtém-se:

$$Q_v = \frac{k_p d^4}{\eta L^2} (p_1^2 - p_2^2) \quad (\text{II.4})$$

Tendo em conta que $p_1 \gg p_2$ temos:

$$Q_v = \frac{k_p d^4}{\eta L^2} p_1^2 \quad (\text{II.5})$$

Visto que dentro do reservatório se irão encontrar dois gases, mais precisamente Ar gasoso e a pressão de vapor do TCA podemos definir p_1 :

$$p_1 = p_{a1} + p_{b1} = p_{TCA} + p_{Ar}; p_{Ar} \gg p_{TCA} \quad (\text{II.6})$$

Desta forma, a equação III.5 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Q_v = \frac{k_p d^4}{\eta L^2} (p_{a1} + p_{b1})^2 \quad (\text{II.7})$$

Como já foi dito, dentro do reservatório está uma mistura binária de gases, como tal, o fluxo do escoamento em regime viscoso terá duas componentes, uma proveniente de cada um dos gases.

$$Q_v = Q_{v,a} + Q_{v,b} = Q_a + Q_b \quad (\text{II.8})$$

Se forem assumidas as seguintes premissas: o gás é incompressível, o fluxo total não irá variar, nenhum gás que se desloque no fluxo o faz em regime do tipo turbulento e a velocidade de fluxo junto da paredes do tubo é zero, pode-se definir a velocidade deste fluxo como dependente da pressão [20], isto é:

$$v = -\frac{B_0}{\eta} \nabla p \quad (\text{II.9})$$

Aqui, v representa a velocidade do fluxo, B_0 representa o coeficiente geométrico do regime viscoso, η é o coeficiente de viscosidade e ∇p é o diferencial de pressão.

B_0 pode ser calculado da seguinte forma [20]:

$$B_0 = \left[\frac{h^2}{6} \left(\frac{w}{2h+w} \right) \right] \quad (\text{II.10})$$

Aqui é assumido que no capilar esmagado, a altura da fenda por onde o gás flui tem uma altura de $2h$ e uma largura de w [20].

Assim, assume-se que no fluxo viscoso todas as espécies presentes se movimentam da mesma forma, isto é, não ocorre separação, o que implica que a velocidade de ambos os gases presentes na mistura será a mesma [20], ou seja:

$$v_a = v_b = v = -\frac{B_0}{\eta} \nabla p \quad (\text{II.11})$$

Assim sendo pode-se definir o fluxo de cada um dos gases como:

$$Q_a = \frac{p_{a1}}{p_{a1}+p_{b1}} Q_v \quad (\text{II.12})$$

Desta forma, pode-se escrever que a razão entre os fluxos de cada um dos gases presentes na mistura binária através do capilar esmagado, é obtida por:

$$\frac{Q_a}{Q_b} = \frac{\frac{p_{a1}}{p_{a1}+p_{b1}} \frac{k_P d^4}{\eta L^2} (p_{a1}+p_{b1})^2}{\frac{p_{b1}}{p_{a1}+p_{b1}} \frac{k_P d^4}{\eta L^2} (p_{a1}+p_{b1})^2} \quad (\text{II.13})$$

Simplificando a expressão III.13 obtemos:

$$\frac{Q_a}{Q_b} = \frac{p_{a1}}{p_{b1}} \quad (\text{II.14})$$

A expressão III.14 define que a razão entre os fluxos dos dois gases presentes na mistura binária deve ser igual à razão das suas pressões parciais.

Desta forma, podem-se escrever as expressões II.15 e II.16, que dizem respeito ao fluxo de TCA que se pretende obter na primeira diluição em árgon.

$$Q_{TCA} = Q_{Ar} \frac{P_{TCA}}{P_{Ar}} \quad (\text{II.15})$$

Como se pode verificar pelas expressões II.15, pode-se calcular o fluxo de TCA proveniente da restrição presente na mistura binária e por onde vai ocorrer o escoamento dos dois gases presentes no reservatório, através dos valores de pressão de vapor de TCA, da pressão de Ar e do fluxo de Ar.

Tendo em conta que a pressão de Ar será muito superior à de TCA, o seu fluxo também será muito maior, podendo-se fazer a seguinte aproximação:

$$Q_{TCA} \cong Q_{Total} \frac{P_{TCA}}{P_{Total}} \quad (\text{II.16})$$

II.7. Planeamento experimental

Neste trabalho experimental a expressão a ter em conta é a II.15. Quando se coloca TCA sólido dentro de um reservatório, pressurizado com árgon, estes irão escoar através de uma pequena restrição com uma condutância muito reduzida, ou como definido anteriormente, irão evacuar através de uma fuga. O reservatório será pressurizado com a pressão de Ar que se pretender, neste caso cerca de 20bar e a pressão de vapor do TCA é de 0,02mbar. Medindo o fluxo de Ar calcula-se o fluxo de TCA gerado.

Depois de calculado este fluxo de TCA, mistura-se o mesmo com um fluxo de N₂, cujo valor é conhecido e muito maior, de forma a gerar as diluições que forem pretendidas, na ordem dos ppt geralmente.

No entanto, antes de se proceder à construção desta fuga de TCA, teve de se verificar experimentalmente este cálculo teórico. Assim, procedeu-se à construção de fugas de capilar esmagado. O objetivo era construir uma fuga que debitasse um fluxo de uma mistura binária, e verificar se a razão dos fluxos dos componentes da mistura era igual à razão das pressões parciais, como descrito na expressão II.14.

Para o efeito usou-se uma mistura de árgon e de xénon. A escolha destes gases prendeu-se com o seguinte: são gases nobres, logo quimicamente inertes, o que inviabiliza a possibilidade de reagirem um com o outro. O gás escolhido para atuar como gás de arrasto foi o árgon. Inicialmente tentou utilizar-se hélio, mas sendo tão pequeno na sua forma molecular, tinha um elevado livre percurso médio, λ , o que torna o fluxo da mistura do tipo molecular, impedindo que fossem tiradas conclusões. O árgon, sendo maior que o hélio, tem um livre percurso médio mais pequeno, o que implica um maior número de colisões, ideais para que se comporte como um gás de arrasto em regime viscoso.

A fórmula para o cálculo do livre percurso médio é a expressa em II.17 [19]:

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (\text{II.17})$$

O livre percurso médio é representado por λ , em cm, k_b é a constante de Boltzmann em $\text{cm}^3 \text{ mbar/K}$, T a temperatura em K, p a pressão em mbar e d o diâmetro das moléculas em cm. Como se pode verificar, quanto maior o diâmetro das moléculas, menor o livre percurso médio.

O xénon foi escolhido pois tem uma massa atómica elevada, 131,3u, e dos gases à disposição era o que mais se aproximava da massa do TCA, 211,5u.

Além disso não se poderiam utilizar gases com grande presença na atmosfera, como o azoto e o oxigénio, pois a medição dos fluxos era feita por comparação com recurso à espectrometria de massa do tipo quadrupolo, e a câmara de vácuo estava sempre contaminada com alguns destes gases, embora que residualmente.

Para realizar este método de comparação foram construídas duas fugas de referência, uma de árgon e outra de xénon. Ambas tinham um reservatório associado a uma fuga e os seus fluxos foram medidos no calibrador de fugas, cujo funcionamento será descrito posteriormente nesta tese.

O procedimento experimental baseou-se então no seguinte, ligaram-se as duas fugas de referência e a fuga da mistura binária a uma câmara de vácuo com um quadrupolo, eram medidas as intensidades de árgon e de xénon provenientes das fugas de referência e da fuga

da mistura binária. Uma vez que se sabiam os fluxos provenientes das fugas de referência, calculavam-se os fluxos que escoavam da mistura binária.

As fugas de referência foram utilizadas pois o quadrupolo não responde de forma constante ao longo do tempo nem de forma linear para fugas de ordens de grandeza diferentes [21], motivo pelo qual também se teria de ajustar o ganho do multiplicador de elétrons. Além disso, argônio e xénon têm diferentes potenciais de ionização, 15,76 eV [22] e 12,13 eV [23] respetivamente. Todos estes pormenores implicam que seja feita uma calibração *in situ*, sendo este o procedimento mais adequado [24].

A intensidade dos picos medidos pelo quadrupolo dependem da pressão parcial do gás, p_i , e do fator de sensibilidade, s_i , que o quadrupolo tem para o respetivo gás, isto é:

$$I_i = s_i p_i \quad (\text{II.18})$$

Por sua vez, a pressão parcial do gás presente na câmara é proporcional ao fluxo desse gás que entra na câmara, Q_i , e inversamente proporcional à velocidade de bombeamento da bomba, S_{b1} :

$$p_i = \frac{Q_i}{S_{b1}} \quad (\text{II.19})$$

Com base nas expressões II.18 e II.19 pode-se escrever a expressão II.20, na qual se assume que o fator de sensibilidade do quadrupolo e a velocidade de bombeamento do mesmo correspondem a uma constante, s_i' , única para cada gás:

$$I_i = s_i \frac{Q_i}{S_{b1}} = s_i' Q_i \quad (\text{II.20})$$

Assim sendo, com as intensidades medidas pelo quadrupolo provenientes da fuga de referência e da fuga da mistura binária, e com o valor do fluxo da fuga de referência poderia calcular-se o fluxo da cada uma das espécies provenientes da mistura binária:

$$\frac{I_{i,ref}}{I_{i,bin}} = \frac{s_i' Q_{i,ref}}{s_i' Q_{i,bin}} \leftrightarrow \frac{I_{i,ref}}{I_{i,bin}} = \frac{Q_{i,ref}}{Q_{i,bin}} \leftrightarrow Q_{i,bin} = \frac{I_{i,bin}}{I_{i,ref}} \times Q_{i,ref} \quad (\text{II.21})$$

Desta forma, depois de obtidos os valores de fluxo de Ar e de Xe provenientes da mistura binária, aqui representados como espécie do tipo i, comparava-se a sua razão com a razão das pressões parciais com o intuito de verificar a expressão II.14. Depois de verificada esta proporcionalidade poderia finalmente proceder-se à construção do gerador de fluxo variável de TCA.

II.8. Técnicas e equipamentos utilizados

Seguidamente são apresentados e explicados os equipamentos e os métodos utilizados durante o trabalho experimental apresentado nesta dissertação. Explicam-se o funcionamento do calibrador de fugas, do detetor de fugas e da espectrometria de massa do tipo quadrupolo.

II.8.1. Detetor de fugas

Um detetor deste tipo tem o propósito de detetar fugas num sistema de vácuo. Um sistema de vácuo nunca é perfeitamente estanque, pelo que isolando o volume a bombear do sistema de bombeamento a pressão terá sempre tendência a subir. Assim o detetor de fugas serve para detetar aquelas que de certa forma sejam superiores às admissíveis a um sistema, tanto pelo valor de pressão que se pretende obter como pela velocidade de bombeamento das bombas.

O detetor de fugas utilizado é um espectrómetro de massa sintonizado à massa do hélio. A utilização do hélio é conveniente pois não tem um valor elevado na atmosfera, é fácil separar o seu pico de intensidade ($m/q=4$) do pico da massa mais próxima ($m/q=3$) com um aparelho de baixa resolução, tendo assim uma elevada sensibilidade. O hélio além disso não é explosivo nem tóxico, nem contamina o detetor, e difunde-se muito facilmente, fazendo dele um ótimo gás para detetar fugas. Além disso, o facto de ser tão “leve” permite que suba, e que deixe de contaminar o sistema.

O detetor utilizado “*Adixen ASM 142 Leak Detector*” tem dois modos de funcionamento, o modo vácuo e o modo *sniffer*. Para a deteção de fugas eles têm funcionamento diferente. O modo *sniffer* utiliza-se quando se tem um sistema com hélio, e com a *sniffer* vai-se percorrendo todo o sistema, “cheirando-o” até se verificar de onde sai o hélio. O modo vácuo é contrário, pois conecta-se o sistema a testar ao detetor, e bombeia-se o mesmo através do detetor, e a partir daqui vai-se injetando Hélio para as ligações que se pense terem uma fuga, se o detetor detetar Hélio é porque este entrou no sistema e tem aí uma fuga.

O sistema de bombeamento do detetor de fugas utilizado é composto por uma bomba de membrana para assegurar o vácuo primário e uma bomba turbomolecular. O detetor de fugas ainda tem uma fuga interna que serve como calibrador, permitindo a medição da fuga detetada [25].

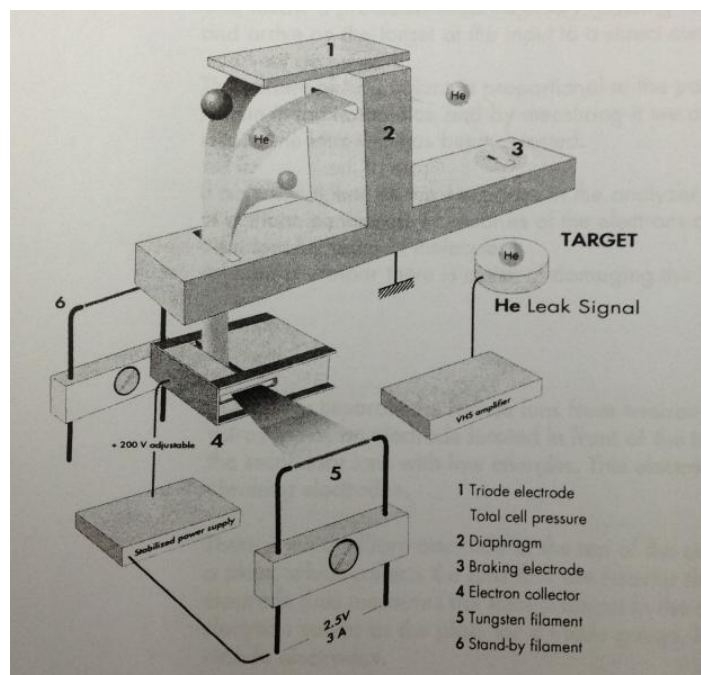


Figura II.3 – Esquema de funcionamento da *analyzer cell* do detetor de fugas [25]

A *analyzer cell* do detetor de fugas está calibrada para massa de hélio, isto é, $m/q=4$ [25]. O princípio da deflexão magnética é o seguinte: as moléculas de gás neutras a serem analisadas passam pela câmara de ionização, onde são bombardeadas por um feixe de elétrons gerado num filamento de tungsténio aquecido. Estas moléculas transformam-se em iões, sendo que estes serão acelerados num campo elétrico.

Todo o analisador está sujeito a um campo magnético que tem a propriedade de deflectir as trajetórias dos iões de acordo com a sua razão m/q . Os iões de hélio serão assim separados dos mais pesados e dos mais leves como mostra a figura II.3.

II.8.2. Calibrador de fugas

O método geralmente utilizado para a calibração de fugas é feito por comparação com outras fugas de referência. Para o efeito comparam-se os valores de fluxo medidos provenientes da fuga a calibrar com os de uma ou de duas fugas de referência nas mesmas condições. Quando se tratam de fugas de hélio, pode utilizar-se este método, pois existem no laboratório tanto fugas de referência de hélio como se pode medir o fluxo das mesmas no detetor de fugas já descrito.

Outro problema associado à utilização deste método por comparação prende-se com o facto do valor de fluxo que importa determinar para as fugas de referência construídas é o que estas deitam para a atmosfera e não para o vácuo, pois as fugas devem sempre ser calibradas às pressões a que venham a ser utilizadas. Este facto pode fazer muita diferença se

as fugas forem relativamente grandes, ou se forem de gases com grandes massas, pois nesse caso, o regime pode ser viscoso e, como tal, o fluxo depende da diferença dos quadrados das pressões dentro e fora do reservatório. Se o regime for molecular o fluxo depende linearmente da diferença de pressão dentro e fora do reservatório.

Um exemplo simples, uma fuga com um reservatório com 3 bar de um gás, se estiver em regime viscoso, se for calibrada contra o vácuo (0 bar) ou contra a atmosfera (1 bar), apresentará fluxos com uma diferença de 11% entre eles. Se for enchida com 2 bar apresentará fluxos com diferenças de 25%, etc.

O padrão primário de calibração de fugas utilizado, e cujo funcionamento será seguidamente explicado foi concebido no Metrovac e é o único existente no nosso país.

Este padrão primário, é baseado no método de pressão constante e volume variado para a calibração de fugas à pressão atmosférica. Pretende-se medir a taxa de fluxo da fuga a debitar para um volume fechado com o recurso a pequenas expansões de volume para que seja assegurada uma pressão constante [26].

A taxa de fuga é obtida por diferenciação da equação dos gases ideais, dada pela expressão II.22:

$$pV = nRT \leftrightarrow n = \frac{pV}{RT} \leftrightarrow \frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{pV}{RT} \right) \quad (\text{II.22})$$

$$Q = \frac{d}{dt} \left(\frac{pV}{RT} \right) = \frac{1}{R} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{pV}{T} \right) \right] = \frac{p}{RT} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} - \frac{pV}{RT^2} \frac{dT}{dt} \quad (\text{II.23})$$

Onde Q é a taxa de fuga desconhecida, n é o número de mol de gás, p é a pressão de calibração, V é o volume, R a constante dos gases ideais e T a temperatura média absoluta. Nesta equação devem ainda ser incluídos os termos correspondentes a fugas existentes no sistema, Q_f , ou a absorção de gases no mesmo, Q_a , ficando a equação com o seguinte aspeto:

$$Q = \frac{p}{RT} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} - \frac{pV}{RT^2} \frac{dT}{dt} - Q_f - Q_a \quad (\text{II.24})$$

No sistema de calibração por expansão, a pressão e a temperatura têm de ser constantes, além disso, Q_f e Q_a têm de ser desprezáveis. Assim sendo, o valor a ter em consideração é o seguinte:

$$Q = \frac{p}{RT} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (\text{II.25})$$

O sistema de calibração baseia-se num circuito de volume fechado a uma pressão de calibração, onde é inserida uma fuga debitando para o seu interior. No circuito encontra-se uma

seringa cujo êmbolo é controlado por um motor passo-a-passo. Quando a pressão começa a aumentar, o motor provoca um movimento no êmbolo de forma a expandir o volume do circuito mas a manter a pressão igual à inicial [26].

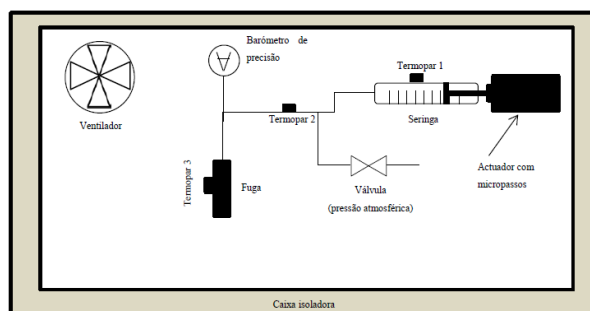


Figura II.4 – Esquema de montagem do sistema de calibração [26]

Importa referir que esta seringa tem um volume de 1mL, é estanque a gases e um passo provocado pelo motor corresponde a uma variação de volume bem definida (o valor da variação do volume depende da seringa utilizada, neste caso cada passo corresponde a uma variação de volume de 0,02795 μL [26]). O barómetro utilizado é de precisão, mede a pressão absoluta e tem uma resolução de 0,01mbar.

Com o intuito de diminuir a variação de temperatura, foram tomadas várias medidas, como a colocação da seringa dentro de um cilindro de alumínio maciço, a utilização de massa térmica entre as ligações que se encontravam de dentro para fora da caixa isoladora, o motor da seringa encontra-se fora da caixa de forma a evitar um aquecimento interno. Além disso a caixa isoladora que inicialmente era em espuma de poliestireno extrudido foi substituída por uma caixa com parede dupla, cujo interior era preenchido com água proveniente de um banho térmico ligado durante todas as calibrações. Esta temperatura é medida através de três termopares calibrados do tipo K. O volume total entre as ligações dos diversos componentes corresponde a cerca de 3 mL [26]. Todo o processo de calibração é controlado em LabView por um programa produzido por Marta Barreto.

Uma vez que o sistema inicialmente está aberto para a atmosfera, quando se fecha a válvula poderá o sistema não se encontrar na pressão de calibração escolhida pelo operador, se assim for, o sistema fará uma compressão ou expansão movimentando o êmbolo, até atingir a pressão pretendida.

Verificou-se experimentalmente que o êmbolo se comporta uniformemente ao longo da seringa e que os valores obtidos têm uma enorme repetibilidade, como demonstrado pelos dados seguintes, obtidos pelo Professor Orlando Teodoro.

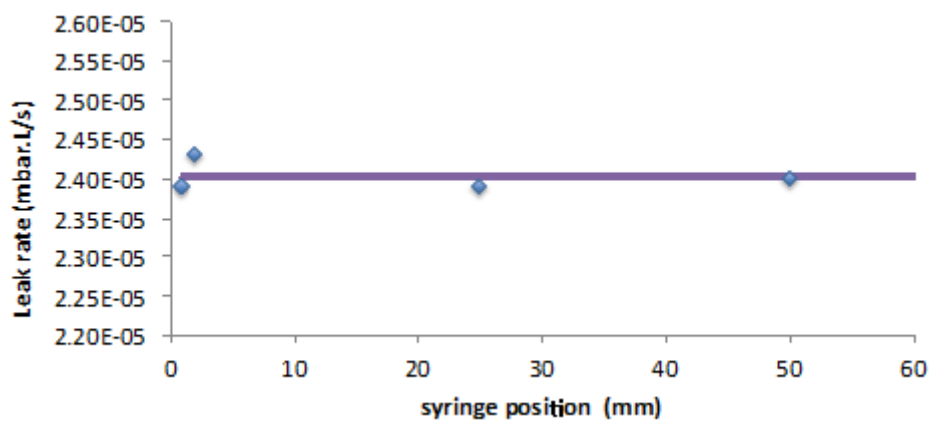


Figura II.5 – Gráfico obtido na determinação de um fluxo de Hélio cujo valor de referência obtido para vácuo era de $2,60 \times 10^{-5}$ mbar L/s

Como se pode observar na figura II.5, o valor obtido de fluxo não depende da posição da seringa, a reta representada a lilás corresponde ao valor médio.

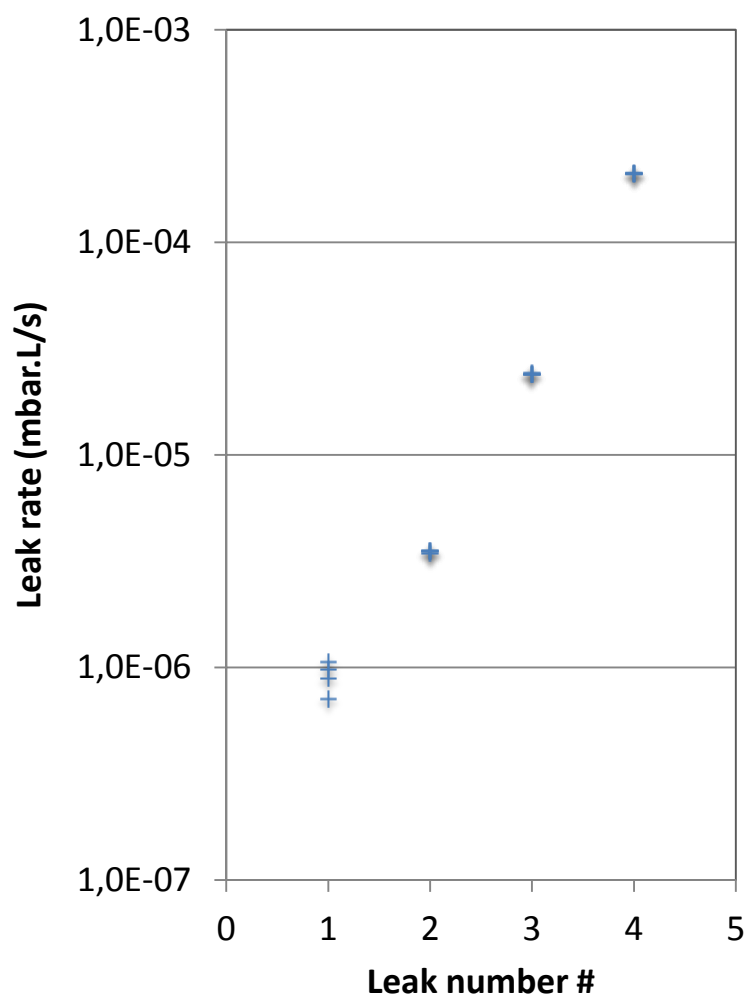


Figura II.6 – Representação da medição do fluxo de quatro fugas, medida cada uma delas quatro vezes

A figura II.6 revela a repetibilidade dos valores obtidos, cujos erros-padrão são respetivamente 14,35%, 1,13%, 0,68% e 0,23%. A repetibilidade depende do número de passos, da deriva da temperatura e da estabilidade da fuga.

II.8.3. Espectrometria de massa

Espectrometria de massa (*Mass spectrometry* – MS) é uma técnica analítica que permite medir quantitativamente diferentes moléculas e átomos constituintes de uma amostra de forma precisa, convertendo-os em iões.

A espectrometria teve a sua origem em 1898 quando Wien demonstrou que um feixe de iões positivos poderia ser defletido usando campos elétricos e magnéticos. Em 1912 Sir Joseph J. Thomson verificou a existência de dois isótopos de néon utilizando um simples instrumento de deflexão magnética, sendo por isso creditado como o precursor da espectrometria de massa. Na década de 1940 a espectrometria de massa foi uma tecnologia muito desenvolvida pois teve um papel muito influente tanto no projeto Manhattan como na indústria petrolífera [27, 28].

Utilizam-se iões em MS pois, ao contrário das espécies neutras, são fáceis de manipular e detetar experimentalmente. Inicialmente as moléculas são introduzidas numa câmara de vácuo através de um sistema adequado. O processo seguinte é a ionização, onde um átomo ou uma molécula neutra fica com carga elétrica. Os átomos podem estar carregados positivamente ou negativamente, mas quando negativamente poucos átomos podem aceitar mais que um eletrão. Pelo contrário, qualquer número de eletrões pode ser retirado. A energia necessária para remover o eletrão menos ligado a uma molécula no seu estado neutro é o primeiro potencial de ionização. A energia necessária para remover o segundo eletrão é o segundo potencial de ionização, e assim sucessivamente. A energia pela qual um eletrão adicional está ligado a um ião negativo designa-se por afinidade eletrónica. A ionização das moléculas pode ser conseguida por diversos processos como por exemplo a ionização por impacto eletrónico, a fotoionização, a ionização por colisão de partículas pesadas e a ionização por efeito de campo.

Por vezes o excesso de energia faz com que as moléculas se quebrem em fragmentos característicos. O seguinte passo consiste na separação dos iões com base na sua razão massa/carga (m/q). Por fim a corrente iónica é medida com base nesta razão, amplificada e geralmente apresentada num espectro. Assim sendo, os espectrómetros de massa são geralmente constituídos por um ionizador, um analisador de massa, um detetor e um sistema de registo. O funcionamento deste aparelho implica que seja operado em alto vácuo, a pressões geralmente inferiores a 10^{-5} mbar.

II.8.4. Espectrometria de massa do tipo quadrupolo

O espectrómetro de massa utilizado foi um quadrupolo Balzers QMG 311.

A espectrometria de massa inicia-se na ionização. A ionização é assegurada por impacto eletrónico. Quando um eletrão colide com um átomo ou molécula, transfere-lhe energia, que poderá ser suficiente para que um eletrão seja ejetado. Para que isso se verifique o eletrão incidente deve ter uma energia igual ou superior ao primeiro potencial de ionização da molécula com que colide. Além de iões mono-ionizados, podem surgir, a energias superiores, iões duplamente ionizados. Para isso o eletrão incidente deverá ter uma energia igual ou superior à soma do primeiro e do segundo potencial de ionização. Este é o chamado potencial de aparecimento de ião duplamente ionizado. Na realização deste trabalho experimental verificou-se este fenómeno com o Ar.

A fonte de iões por impacto eletrónico produz eletrões por aquecimento do filamento K. Os eletrões são acelerados para a grelha G. A fenda W, negativa em relação ao cátodo K, tem um efeito de focagem. A grelha de alta transmissão tem um pequeno efeito sobre os eletrões, a maioria dos quais a atravessa e alcança a lente L, onde são formados os iões. O potencial de L, V_2 , é alguns Volt superior ao de G, V_3 , sendo ambos positivos em relação à terra. Os iões produzidos são acelerados para a abertura B e passam para o filtro de massa. O potencial axial do filtro de massa V_4 , é ajustado alguns Volt abaixo de V_3 , para que a maior parte dos iões da zona E possam passar através do filtro de massa. A tensão de aceleração dos eletrões é aproximadamente V_5 [29].

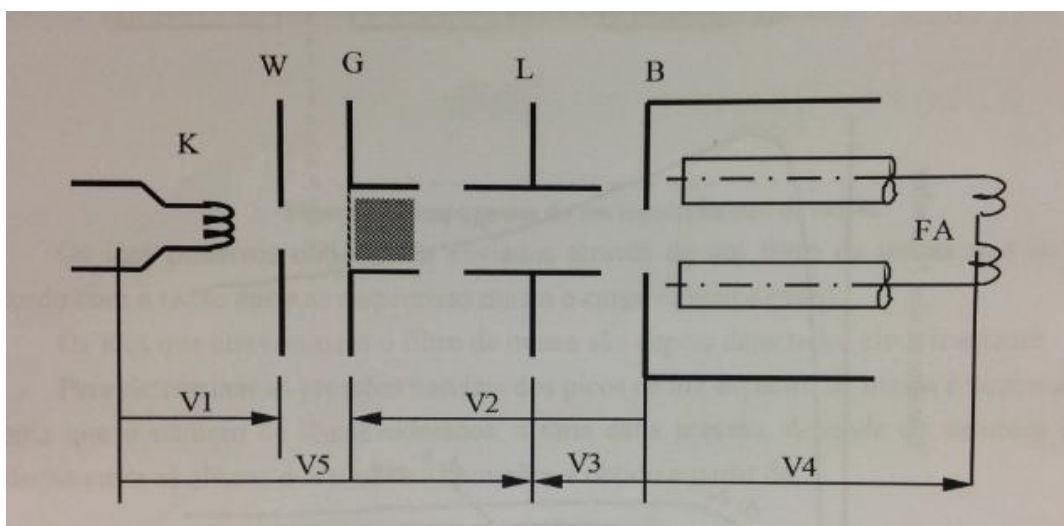


Figura II.7 – Esquema do ionizador [29]

Tabela II.1 – Legenda do esquema do ionizador

K	Filamento
W	Fenda
G	Grelha
L	Lente eletrostática
B	Abertura
FA	Filtro de massa
V1, V2, V3, V4 e V5	Potenciais de ionização

Este tipo de espectrometria de massa funciona do seguinte modo, quatro hastes metálicas (elétrodo) estão dispostas simetricamente numa matriz quadrada. Idealmente estas deverão ser hiperbólicas, mas são aceitáveis hastes circulares. Aos pares de cilindros opostos são aplicadas as tensões com uma componente contínua U , e uma componente alternada de alta frequência, V [28]. A aplicação destas tensões criam um campo entre as hastes que é dado por:

$$\phi_{(x,y)} = \phi_0 \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} = (U - V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (\text{II.26})$$

Onde ϕ_0 corresponde ao potencial aplicado, r_0 a metade da distância entre eléctrodos opostos, e x e y as distâncias a partir do centro do campo.

Os iões são injetados numa das extremidades do quadrupolo em direcção às hastes do mesmo (eixo zz). A separação dos iões pelos diferentes valores da razão massa/carga é obtida através do ajustamento de vários parâmetros para que apenas tenham trajetórias estáveis iões com determinado rácio, os restantes terão trajetórias instáveis, e a amplitude do seu movimento excederá os limites dos eléctrodos. Para se obter um espectro de massa, terá portanto de se variar o campo do quadrupolo para que sejam outros iões a percorrer o mesmo [28].

Desta forma, os iões produzidos na direcção do eixo do campo, quando se dirigem para o sistema separador, por influência do campo eléctrico alternado, são obrigados a oscilar em ângulos retos em torno do campo. O movimento destes iões é descrito pelas equações diferenciais de Mathieu. As soluções destas podem ser estáveis, quando a amplitude das oscilações permanece limitada ao longo do tempo, ou podem ser instáveis com um aumento contínuo da amplitude [28]. Este aumento implica que alguns iões consigam passar através do quadrupolo, enquanto outros colidem com as barras, sendo ejetados para fora do sistema ou neutralizadas. Para que haja trajetórias estáveis, a razão das tensões U/V deve ser inferior a 0,168. Assim os iões coletados obedecem à condição:

$$\frac{m}{q} = 1,3 \times 10^3 \frac{V}{r_0^2 f^2} \quad (\text{II.27})$$

Onde V corresponde à tensão em Volt, r_o é expresso em metros e a frequência, f , em MHz. A amplitude das oscilações dos iões é assim finita e inferior a r_o . Os iões com diferentes valores de m/q , não obedecem a esta condição, a amplitude vai aumentando e eles vão acabar por chocar com os cilindros. Variando a tensão contínua e a tensão da radiofrequência, mantendo a razão entre elas constante assim como a frequência é normalmente o procedimento utilizado para se efetuar o varrimento do espectro de massa. Pode-se também variar a radiofrequência mantendo as tensões constantes. Quando se diminui o valor de U/V diminui-se também a resolução do quadrupolo, pois está a aumentar-se a transmissão.

Os iões depois de separados de acordo com a sua razão m/q são detetados eletricamente. A corrente resultante é convertida num potencial elétrico que formará um sinal de saída proporcional à corrente iónica [30]. Uma vez que a corrente produzida é muito fraca, utilizou-se um multiplicador de eletrões. Aqui os iões são acelerados até energia de cerca de 2keV e depois colidem com um dínodo de conversão, provocando uma emissão secundária de eletrões. Estes são novamente acelerados e colidem com um novo dínodo gerando uma nova emissão secundária de eletrões e assim sucessivamente de forma a se poderem obter ganhos de corrente de várias ordem de grandeza [30].

III. Construção de fugas de capilar esmagado

III.1. Procedimento da construção de fugas

Foi necessário proceder à construção de três fugas de capilar esmagado, duas das quais seriam fugas de referência de árgon e de xénon, e a terceira debitaria um fluxo proveniente duma mistura binária.

Pretendia-se que este estudo do comportamento do escoamento de gases provenientes de uma mistura binária de árgon e de xénon fosse o mais semelhante possível ao da primeira diluição que se pretendia fazer, de TCA em Ar.

Visto que se pretendia na primeira diluição pressurizar o reservatório com 20bar de árgon e que a pressão de vapor do TCA que lá se coloca é de 0,02mbar, os fluxos das fugas deviam ter uma razão entre eles de 6 ordens de grandeza. Como tal o desejado era que as fugas de referência tivessem uma razão semelhante. No entanto havia limitações na obtenção de determinados fluxos para as fugas de referência.

Definiram-se como valores para as fugas de referência de árgon e de xénon os de cerca de 10^{-4} mbar L/s e de 10^{-6} mbar L/s respetivamente. Uma vez que se iriam conectar estas fugas à câmara de vácuo, e tendo em conta a velocidade de bombeamento da bomba turbomolecular responsável pelo alto-vácuo, não se podiam utilizar fugas com valores superiores a 10^{-4} mbar L/s, caso contrário a pressão dentro da câmara seria superior à permitida para se realizar a espectrometria de massa sem danificar o quadrupolo.

O fluxo pretendido para a fuga de referência de xénon foi de 10^{-6} mbar L/s. Era desejável obter um valor mais pequeno, no entanto o calibrador de fugas tinha como limite inferior calibrar fugas desta ordem de grandeza.

Por fim a fuga construída para debitar a partir da mistura binária foi feita de modo a que o seu fluxo variasse entre os 10^{-5} mbar L/s e os 10^{-4} mbar L/s, para uma pressão máxima no interior do reservatório de 20bar.

Para construir as fugas de capilar esmagado procedia-se do seguinte modo: perfurava-se um “tampão” com o capilar que seria esmagado. De seguida colocava-se *vacuum grease* no “tampão”, e depois colocava-se este último numa “redução KF 16-25”, como demonstrado na figura III.1.

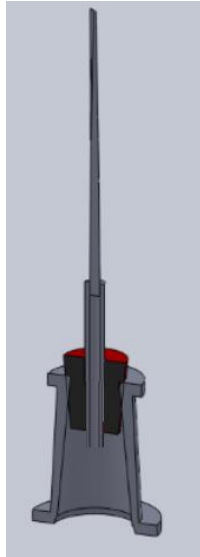


Figura III.1 – Esquema da conectividade de um capilar ao detetor de fugas

Depois de preparado o capilar, conectava-se o mesmo ao detetor de fugas, como apresentado na figura III.2.

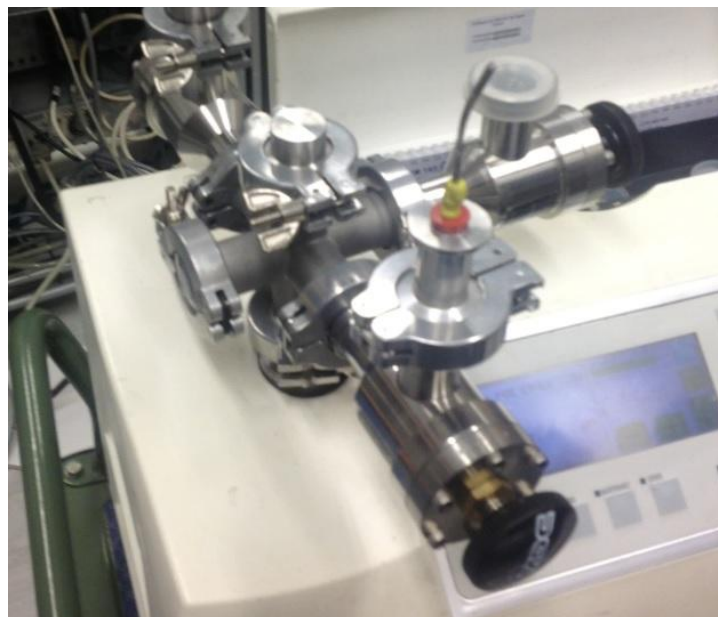


Figura III.2 – Fuga de capilar esmagado em construção ligada ao detetor de fugas

Feita a montagem e estando o detetor de fugas a trabalhar em modo vácuo iniciava-se a injeção de hélio através do capilar e respetiva medição de fluxo, enquanto o valor não fosse o pretendido teria de se ir apertando o capilar com o alicate de torço ou alicate de esmagamento de tubos.

O processo de construção de capilares demorou até ser aprimorado, pois além de não ser simples obter os fluxos pretendidos, ainda poderia ocorrer o estrangulamento total do capilar. Depois de várias tentativas verificou-se que se deveria ir apertando o capilar passo a

passo e consecutivamente ao longo do comprimento do mesmo, sendo os passos do menor comprimento possível. Assim que se atingisse uma extremidade deveria estrangular-se no sentido inverso. Isto para evitar a formação de bolsas, que poderiam alojar ar e assim ser responsáveis por fugas virtuais.

III.2. Cálculos do valor das fugas pretendidas

Os valores das fugas pretendidos eram da ordem de 10^{-4} mbar L/s e de 10^{-6} mbar L/s para o Ar e para o Xe respetivamente. Uma vez que a construção das fugas era feita num detetor de fugas calibrado para o hélio, no qual a fuga debita para o vácuo em vez de para a atmosfera têm que se ter em conta algumas considerações, pois o valor de fluxo medido pelo detetor corresponde ao fluxo de hélio, e como tal será diferente do valor obtido tanto para o Ar como para o Xe. O valor de fluxo é proporcional ao inverso da raiz quadrada da massa molecular relativa. Como indicado na expressão III.1.

$$Q_i \propto \frac{1}{\sqrt{M_i}} \quad (\text{III.1})$$

Além disso, numa fuga cujo fluxo é molecular, o valor de fluxo é proporcional à diferença de pressão do reservatório para onde debita. No fluxo viscoso o fluxo é proporcional à diferença dos quadrados das pressões dentro e fora do reservatório. Na fuga de referência de Xe o fluxo encontra-se em regime molecular, ao passo que na fuga de referência de Ar é um fluxo do tipo viscoso. Assim sendo, são tomadas as seguintes considerações: as fugas de referência de árgon e de xénon irão debitar para a atmosfera, como tal debitam para uma pressão de 1bar. Além disso os seus reservatórios serão pressurizados com 6bar. Neste caso a pressão de entrada de hélio é de 1bar, pois é a pressão que se injeta no capilar e a pressão de saída é de 0bar pois está a debitar para o vácuo.

Dadas estas considerações, pode-se verificar o valor de fluxo de He que se deve medir de forma a obter um determinado valor de fluxo de Xe.

$$\frac{Q_{He}}{Q_{Xe}} \propto \frac{\frac{1}{\sqrt{M_{He}}}}{\frac{1}{\sqrt{M_{Xe}}}} \cdot \frac{p_{1He} - p_{2He}}{p_{1Xe} - p_{2Xe}} \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{Q_{He}}{Q_{Xe}} \propto \sqrt{\frac{M_{Xe}}{M_{He}}} \cdot \frac{p_{1He} - p_{2He}}{p_{1Xe} - p_{2Xe}} = \sqrt{\frac{131,29}{4,0026}} \cdot \frac{1-0}{6-1} = 1,15 \quad (\text{III.3})$$

Como se pode observar pelo resultado obtido na expressão III.3, o valor medido de fluxo de hélio que atravessa o capilar será semelhante ao valor obtido para a fuga de referência de Xe após ser associado o capilar construído a um reservatório de Xe com uma pressão de 6bar.

Por sua vez, para a construção da fuga de Ar foram tidos em conta os seguintes dados:

$$\frac{Q_{He}}{Q_{Ar}} \propto \frac{\frac{1}{\sqrt{M_{He}}}}{\frac{1}{\sqrt{M_{Ar}}}} \cdot \frac{p_{1He}^2 - p_{2He}^2}{p_{1Ar}^2 - p_{2Ar}^2} \quad (III.4)$$

O que, utilizando uma pressão de enchimento de Árgon de 6 bar implica o seguinte:

$$\frac{Q_{He}}{Q_{Ar}} \propto \sqrt{\frac{m_{Ar}}{m_{He}}} \cdot \frac{p_{1He}^2 - p_{2He}^2}{p_{1Ar}^2 - p_{2Ar}^2} = \sqrt{\frac{39,948}{4,0026}} \cdot \frac{1^2 - 0^2}{6^2 - 1^2} = 0,09 \quad (III.5)$$

Ou seja, o valor medido de fluxo de hélio seria aproximadamente um décimo do valor de Ar obtido.

Por sua vez, a fuga pretendida para debitar a partir da mistura binária, de forma a obter um intervalo de valores entre os 10^{-5} e os 10^{-4} mbar L/s para pressões de até 20 bar, foi construída com base no acima mencionado.

Depois de esmagados os capilares foram soldados a um tubo de 1/4 de polegada para que fosse possível conectá-los aos reservatórios através de bicones e de ligações *Swagelock* como demonstrado na figura III.3.



Figura III.3 – Capilar esmagado soldado a um tubo de 1/4 de polegada

Como se pode observar na figura III.3, a soldadura entre o capilar e o tubo é só feita numa das interfaces, pois é o suficiente para impedir fluxo entre o tubo e o capilar. A soldadura é feita a prata ou a árgon e no lado oposto ao que o capilar se encontra esmagado.

Depois de esmagados os capilares, foram associados a reservatórios, como demonstrado no esquema da figura III.4.

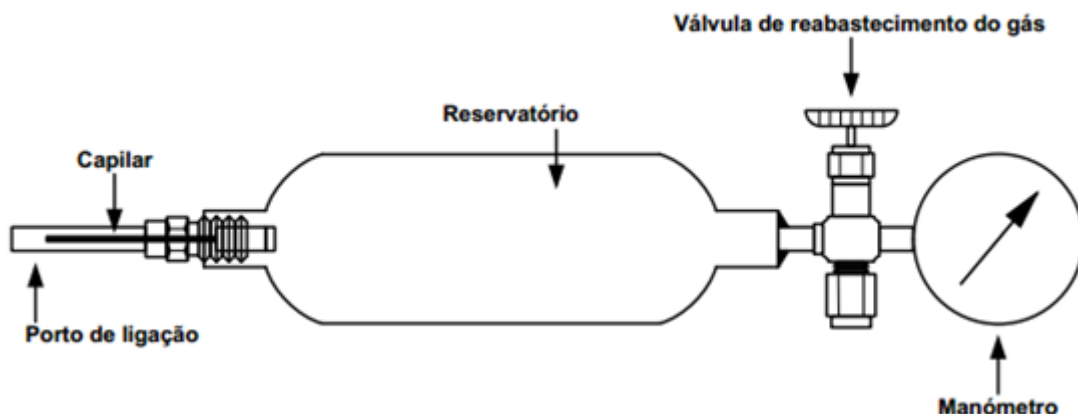


Figura III.4 – Esquema de uma fuga de capilar esmagado com reservatório

De referir que se teve o cuidado de colocar o lado esmagado do capilar dentro do reservatório pois se estivesse do lado de fora este poderia abrir com o excesso de pressão.

III.3. Resultados do fluxo da fuga da mistura binária

Os valores da fuga da mistura binária foram previamente medidos utilizando o seu reservatório com hélio.

Assim sendo, encheu-se o reservatório com 1bar de pressão e mediu-se o fluxo correspondente. De cada vez que se incrementava 1bar de pressão, até um total de 27bar, mediu-se o fluxo correspondente. Além disso ainda eram medidos o sinal de fundo do detetor, o fluxo de uma fuga de referência calibrada e o valor da temperatura. Assim, com os valores de temperatura medidos, fazia-se uma correção aos valores medidos correspondentes ao fluxo da fuga de referência utilizando a expressão:

$$Q(t) = Q_0[1 + c_T(T - T_0)]e^{-Dt} \quad (\text{III.6})$$

Sendo $Q(t)$ o valor de fluxo da fuga de referência corrigido, Q_0 o valor da fuga de referência medido, c_T é o coeficiente de temperatura, D a taxa de depleção, T a temperatura medida e T_0 a temperatura a que a fuga de referência foi calibrada, o t corresponde ao tempo em segundos desde que foi calibrada a fuga.

Depois de obtidos os valores corrigidos da fuga de referência de hélio, corrigem-se os valores medidos para a fuga que se está a calibrar, utilizando a seguinte expressão.

$$Q_{med.cor} = \frac{Q_{med} - Q_{fundo}}{Q_{ref} - Q_{fundo}} \cdot Q_{ref.cor} \quad (\text{III.7})$$

Sendo $Q_{\text{med.cor}}$ o valor corrigido do fluxo medido, Q_{med} o valor medido de fluxo, Q_{fundo} o sinal de fundo, Q_{ref} o fluxo de referência medido e $Q_{\text{ref.cor}}$ é o fluxo de referência corrigido.

Desta forma obtiveram-se os valores de fluxo de hélio em função da pressão. Tendo em conta a expressão III.1 pode-se ainda traçar o gráfico espectável do fluxo de árgon em função da pressão:

$$Q \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \leftrightarrow \frac{Q_{He}}{Q_{Ar}} = \sqrt{\frac{m_{Ar}}{m_{He}}} \leftrightarrow \frac{Q_{He}}{Q_{Ar}} = \sqrt{\frac{39,948}{4,0026}} \quad (\text{III.8})$$

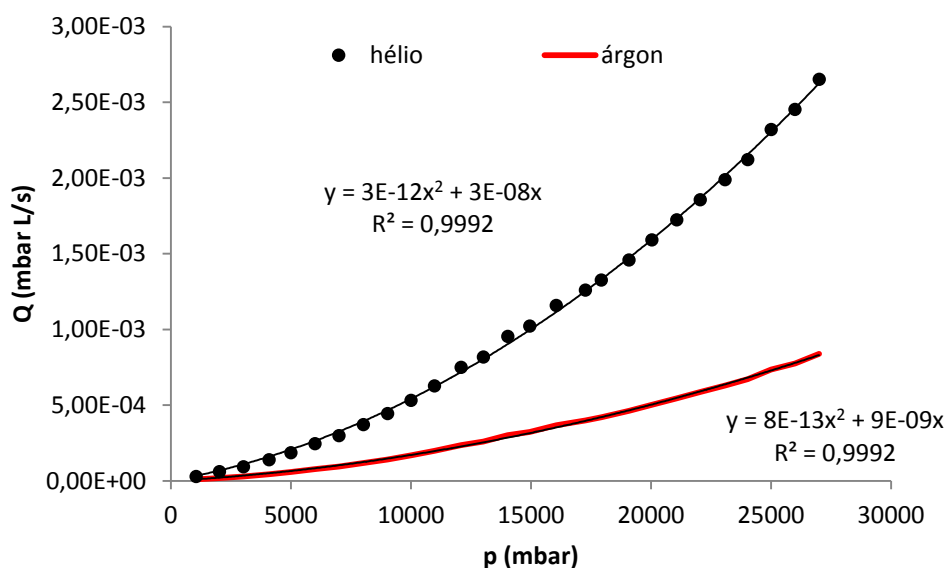


Figura III.5 – Gráfico dos valores de fluxo em função da pressão dentro do reservatório

Como se pode observar, os valores do fluxo do hélio variam quadraticamente com a pressão, como era espectável, demonstrado que é um regime viscoso. Da mesma forma o fluxo de árgon também varia quadraticamente com a pressão

Se forem tidas em consideração as seguintes expressões:

$$Q = C \cdot \Delta p \quad (\text{III.9})$$

$$C = C_m + C_v \quad (\text{III.10})$$

Sendo Q o fluxo, C a condutância, Δp a diferença de pressão (neste caso $\Delta p \cong p$), C_m a condutância molecular e C_v a condutância viscosa e tendo em conta que estas duas últimas serão respetivamente a e bp pode-se escrever

$$Q = (a + bp)p = ap + bp^2 \quad (\text{III.11})$$

Ou seja, a corresponde ao fluxo molecular e bp^2 corresponde ao fluxo viscoso. Assim sendo pode-se traçar o gráfico com as curvas teóricas de ambos os fluxos, e ainda o fluxo total, como representado na figura III.6. Importa referir que a e b utilizados são os provenientes da curva de calibração obtida no gráfico da III.5 para o árgon.

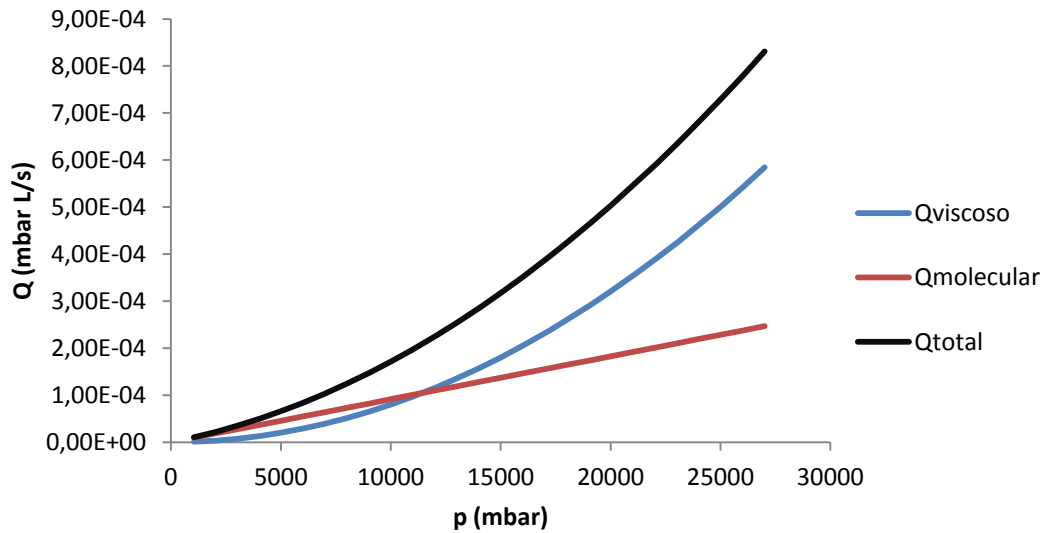


Figura III.6 – Valores de fluxo teóricos correspondentes ao fluxo viscoso, molecular e total

Por fim foi-se calcular o número de Knudsen, Kn , que serve para determinar a transição de fluxo entre o regime viscoso e o regime molecular, sendo que se for inferior a 10^{-2} o fluxo é viscoso, se for superior a 1 encontra-se em regime molecular [19]. No intervalo destes dois valores situa-se o já descrito regime intermédio.

O número de Knudsen obtém-se a partir da seguinte expressão [19]:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{III.12})$$

Sendo que d corresponde ao diâmetro interno do capilar e λ corresponde ao livre percurso médio, o que faz do número de Knudsen adimensional.

O diâmetro interno obtém-se através da fórmula da condutância em regime viscoso, assumindo que o gás se encontra a 20°C [19]:

$$C = 134 \frac{d^4}{L} p_m \quad (\text{III.13})$$

$$d = \sqrt[1/4]{\frac{C \times L}{134 \times p_m}} \quad (\text{III.14})$$

Por sua vez a condutância é obtida da equação III.9 e o capilar esmagado tem cerca de 1cm de comprimento. É obtido para o diâmetro interno do capilar esmagado o valor de aproximadamente 0,0004 cm ou 4 μ m. Este valor não pode ser assegurado, uma vez que não se pode garantir que o capilar esmagado tenha como restrição à passagem de gás um canal cilíndrico ao longo do seu comprimento, como tal este valor serve apenas para proporcionar um valor estimado do diâmetro com o qual foi possível determinar um número de Knudsen.

Por sua vez, o livre percurso médio é obtido através da expressão II.17, $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi \cdot d^2 \cdot p}$.

Os valores obtidos de livre percurso médio variam com a pressão, e a cada um deles corresponderá um Kn, como indicado na tabela VIII.1 em anexo. Nessa tabela pode ser verificado que o valor é sempre inferior a 10⁻², desde que a pressão seja superior a cerca de 1000mbar, implicando que em todos esses valores de pressão que o regime de fluxo é do tipo viscoso.

III.4. Calibração das fugas de referência

Preparam-se dois volumes com manómetro, capilar esmagado e válvula de reabastecimento, como representado no esquema da figura III.4 Estes foram utilizados como fugas de referência de Ar e de Xe com reservatório de capilar esmagado.

Utilizaram-se reservatórios com volumes diferentes, os quais antes de serem pressurizados foram bombeados de forma a fazer vácuo, assegurando que a sua pressão interna apenas correspondia ao gás definido.

Depois de enchidos os reservatórios foram calibradas as fugas no equipamento descrito no Capítulo II.

Nas próximas tabelas apresentam-se a pressão absoluta de cada gás no seu reservatório p_0 , o respetivo volume V_0 e o fluxo obtido nas calibrações Q_0 , assim como a pressão de calibração $p_{\text{calibração}}$, a temperatura de calibração $T_{\text{calibração}}$ e a respetiva taxa de depleção D .

Importa referir que a taxa de depleção é obtida através da expressão:

$$D = \frac{Q_0}{V P_0} \quad (\text{III.15})$$

Tabela III.1 – Resultados da calibração das fugas de referência

Gás	V₀	p₀	Q₀	p_{calibração}	T_{calibração}	D
	L	mbar	mbar L/s	mbar	°C	s ⁻¹
Ar	0,15	5505	1,01x10⁻⁴	1013,27±0.08	22,85±0,03	6,65x10 ⁻⁷
Xe	0,015	6035	3,50x10⁻⁶	1013,24±0.01	22,64±0,02	2,30x10 ⁻⁷

Os resultados das calibrações mostram que se obtiveram fugas de referência com os valores de fluxo pretendidos. Além disso os valores das respectivas taxas de depleção foram baixos.

Ainda neste capítulo, o estudo correspondente à variação do fluxo da fuga da mistura binária em função da pressão interna revelou que o fluxo depende do quadrado da pressão, e num intervalo muito semelhante ao pretendido.

IV. Verificação de arrastamento no sistema binário

IV.1. Sistema de Vácuo

Neste capítulo verifica-se que numa fuga associada a uma mistura gasosa binária que debita um fluxo em regime viscoso, a razão dos fluxos é proporcional à razão das pressões parciais dos gases dentro de um reservatório.

O sistema de vácuo implementado é o apresentado na figura IV.1, que se encontra de acordo com a norma DIN 28401, utilizada para representação de sistemas de vácuo [31]:

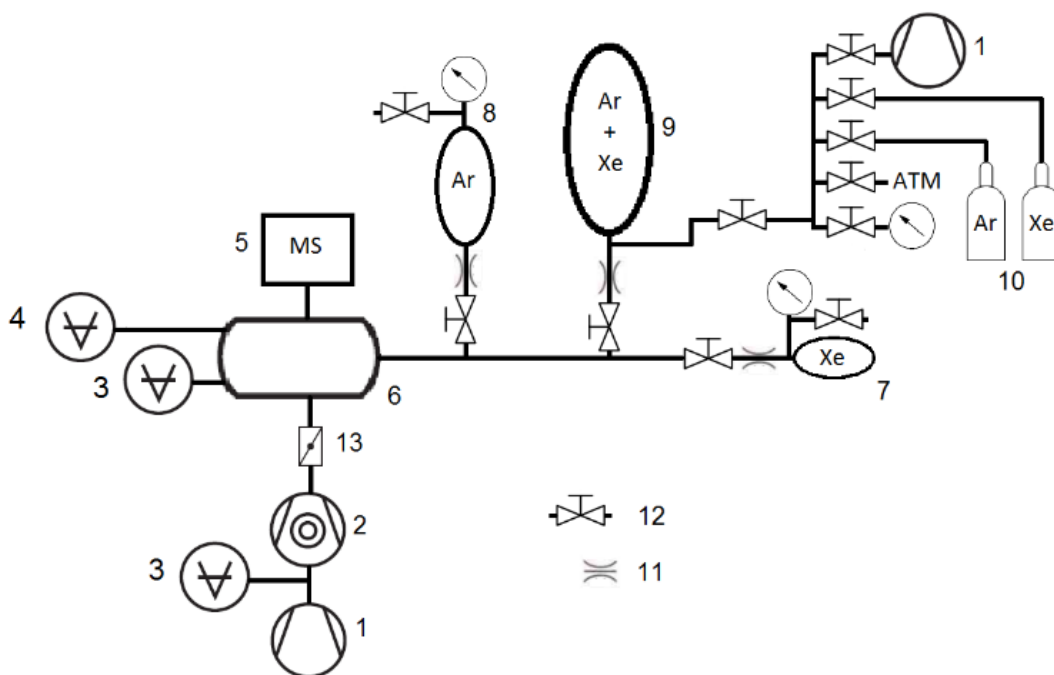


Figura IV.1 – Esquema do sistema de vácuo implementado

Tabela IV.1 – Legenda dos elementos presentes no sistema de vácuo

1	Bomba rotativa
2	Bomba turbomolecular
3	Pirani
4	Penning
5	MS – Quadrupolo
6	Câmara de vácuo
7	Fuga de referência de Xe
8	Fuga de referência de Ar
9	Mistura gasosa Ar-Xe
10	Garrafas de Ar e de Xe
11	Capilar esmagado
12	Válvulas Swagelock
13	Válvula de borboleta

Os ensaios foram realizados na câmara de vácuo que está ligada através de uma válvula de gaveta a uma bomba turbomolecular horizontal. Por sua vez esta bomba estava ligada por intermédio de um *bypass* a uma bomba rotativa Edwards E2M2 de dois estágios. Neste *bypass* encontrava-se um pirani, para assegurar que o vácuo primário era obtido pela bomba rotativa, o que permitia posteriormente ligar a bomba turbomolecular.

Ligados diretamente à câmara de vácuo encontravam-se um penning e um pirani, responsáveis pela medição do alto e do baixo vácuo respetivamente. Estavam ainda ligados à câmara o quadrupolo e uma ramificação onde estavam ligadas todas as fugas, isto é, as fugas de referência e a fuga responsável pelo fluxo proveniente da mistura binária.

O reservatório da mistura binária tinha associado um sistema independente, com o qual era possível fazer vácuo com uma bomba rotativa Edwards E1M18 de um estágio ou colocar o sistema à pressão atmosférica, tinha também associado um baratrão de precisão que fazia medições de pressão relativa de até 25000torr e garrafas de Ar e de Xe com manorredutores que permitiam encher o reservatório da mistura com as pressões pretendidas.

A bomba turbomolecular tem como finalidade a obtenção de um alto vácuo (vai de 10^{-3} mbar até 10^{-8} mbar). Tem o mesmo princípio de funcionamento de uma bomba de arrastamento molecular, mas é constituída por vários estágios. Nestes estágios, esquematizados na figura IV.2, as moléculas terão de ir do reservatório à pressão P_1 para o reservatório à pressão P_2 , devido ao movimento do rotor. Para se obter uma boa compressão P_2/P_1 , P_2 não pode ser muito superior à diferença entre ambos, como tal, é necessária uma bomba que assegure o vácuo primário [19].

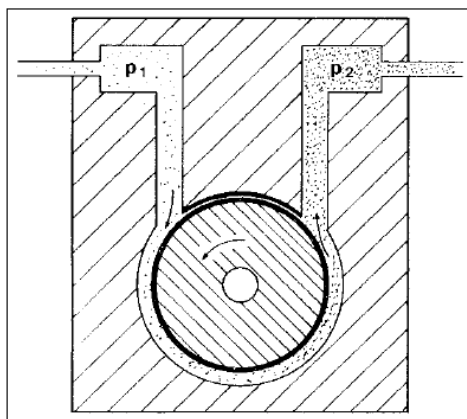


Figura IV.2 – Esquema do funcionamento de uma bomba de arrastamento molecular [19]

Os primeiros estágios da bomba turbomolecular têm como finalidade obter altas velocidades de bombeamento e pouca compressão, ao contrário dos últimos em que a velocidade de bombeamento é pequena, e se obtém uma grande compressão. As bombas turbomoleculares podem ser horizontais como a utilizada ou verticais.

O rotor é formado por um grande número de discos com fendas oblíquas que trabalha dentro de um estator com discos semelhantes. O tamanho, a inclinação e a distância destes discos determinam a razão da compressão e a velocidade de bombeamento de cada estágio [19]. A bomba utilizada atinge uma velocidade de bombeamento de 80L/s.

A bomba rotativa tem como finalidade atingir o vácuo primário (considera-se vácuo primário o que vai desde a pressão atmosférica até 10^{-3} mbar) comprimindo e extraindo o gás do sistema para a atmosfera. Tanto a sua vedação como a lubrificação das partes móveis é feita através de óleos, pelo que estes terão de ter tensões de vapor muito baixas [18, 31]. A bomba rotativa ligada à mistura gasosa binária é só de um estágio. No caso da bomba utilizada na câmara de vácuo, é uma bomba rotativa de dois estágios, como representado esquematicamente na figura, em que ambos se encontram em série, estando o primeiro a trabalhar contra pressões muito baixas e o segundo contra a atmosfera.

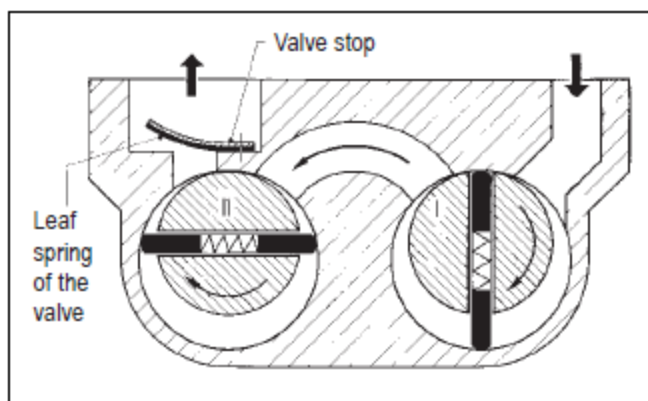


Figura IV.3 – Esquema do corte transversal de uma bomba rotativa de dois estágios, I – primeiro estágio, II – segundo estágio [32]

A velocidade de bombeamento de uma bomba rotativa, S , depende da frequência de rotação f , e do volume de gás deslocado, V [19].

$$S = f \times V \quad (\text{IV.1})$$

A bomba Edwards E2M2 tem uma frequência máxima de 60Hz, onde atinge a velocidade de bombeamento de 0,71L/s, enquanto a bomba Edwards E1M18 à mesma frequência tem um bombeamento de 5,7L/s

Neste sistema de vácuo são utilizados dois tipos de medidores de pressão. Para o vácuo primário são utilizados dois pirani Granville Phillips 275 Convectron Gauge e para o alto vácuo um penning Pfeiffer Compact Cold Cathode Gauge.

O pirani é formado por um tubo metálico e um filamento quente centrado no tubo. Este filamento quente transmite calor para as moléculas que colidem com ele, e que por sua vez ao colidirem com as paredes do tubo, voltam a perder este calor. A diferença de temperatura do filamento é função do número de partículas presentes no sistema, como tal, quanto maior o número de moléculas, maior a diminuição de temperatura [33]. Diferentes moléculas removem diferentes quantidades de calor, como tal, a menos que os piranis tenham utilizações específicas, eles vêm normalmente calibrados para o azoto e são utilizados desde a pressão atmosférica até cerca de 10^{-3} mbar [19].

O penning é um manómetro de cátodo frio. É constituído por um ânodo central e dois cátodos ou um cátodo cilíndrico. Estes encontram-se rodeados por um íman. Uma tensão DC atrai eletrões para o ânodo, aumentando a probabilidade de colisões entre eletrões e moléculas. Estas colisões produzem iões que provocam uma descarga. Os iões de gás positivos são agora atraídos para o cátodo, e a corrente resultante é medida [33]. Esta corrente iónica é medida e é proporcional à pressão do gás, mas não de forma linear. São normalmente utilizados entre 10^{-2} mbar até 10^{-7} mbar [19].

IV.2.Procedimento

Com todas as válvulas *Swagelock* fechadas iniciava-se o bombeamento da câmara de vácuo. Depois de atingida uma pressão de cerca de 10^{-6} mbar, já se podia fazer MS sem danificar o quadrupolo. O bombeamento utilizado ao longo destes ensaios foi um bombeamento dinâmico, isto é, durante os mesmos as bombas tiveram sempre a bombear, nunca se fechando a válvula de gaveta. Nos intervalos entre ensaios manteve-se sempre o bombeamento de forma a minimizar a quantidade de gases residuais.

Para fazer MS vários parâmetros tinham que ser definidos. Alguns dos quais eram selecionados no controlador do quadrupolo, outros eram alterados durante os varrimentos, conforme as necessidades e as massas cuja intensidade se pretendia medir num programa produzido com a plataforma *LabView*.

Importa referir que o quadrupolo tinha uma ligação como demonstrada no esquema da página IV.4.

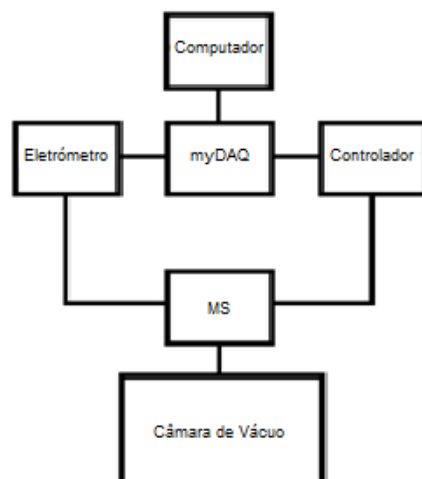


Figura IV.4 – Esquema do quadrupolo e respectivos controladores e ligações

Como se pode verificar o quadrupolo encontrava-se ligado ao controlador e ao eletrômetro, estes por sua vez encontravam-se ligados a uma placa de aquisição de dados, a *National Instruments myDAQ* e por sua vez esta é que se encontrava ligada ao computador.

Os parâmetros definidos no controlador foram os seguintes: tensão do multiplicador, HV=2,8 KV, emissão de eletrões com uma corrente de 0,2mA, V1=20V, V2=121V, V3=120V, V4=85V e V5=102,5V. Estes valores de tensão foram obtidos de forma a otimizar o sinal obtido, isto é, encontrando o melhor compromisso entre a resolução e a intensidade do sinal.

Os parâmetros definidos no programa em *LabView* foram, *Mass Calibration* $\approx a=0,75$. Este parâmetro permitiu ajustar o centro dos picos obtidos, ajuste feito com os picos de água, azoto e oxigénio, encontrados nas posições 18, 28 e 32 respetivamente.

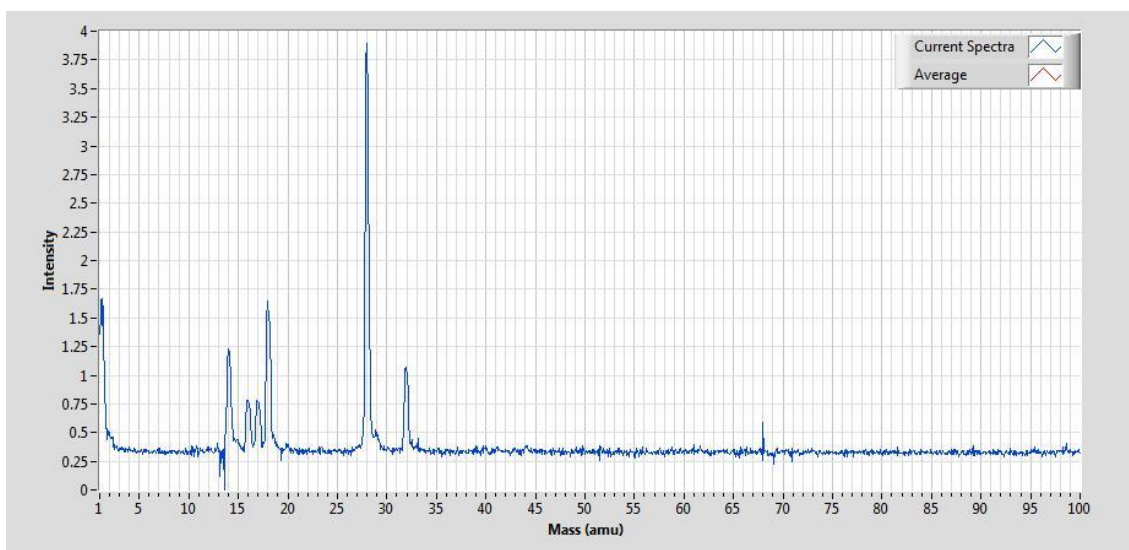


Figura IV.5 – Espectro obtido do fundo e utilizado como ajuste

Outro dos parâmetros definidos foi o step, de 0,002 V e o tempo de varrimento em cada tensão, que foi de 300 ms/step.

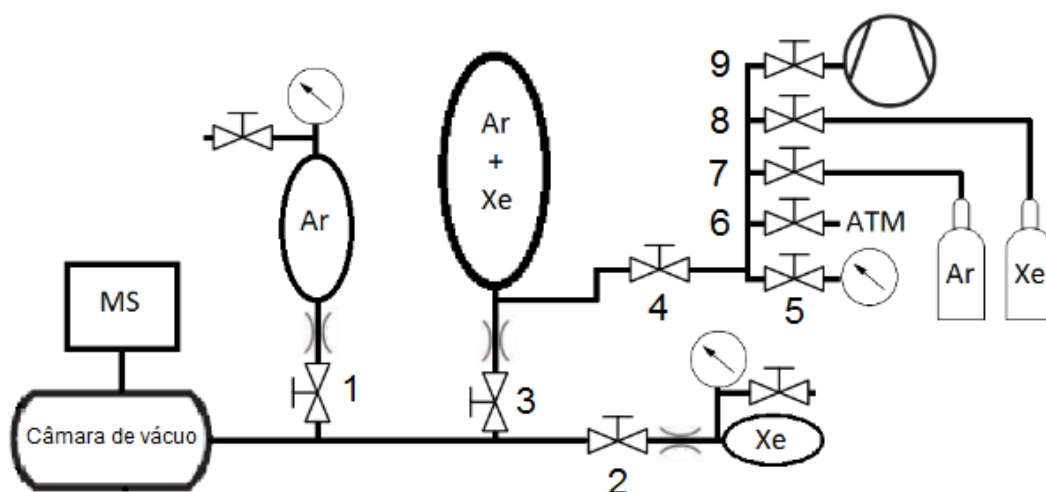


Figura IV.6 – Esquema do sistema de vácuo, com especial ênfase atribuído às válvulas associadas às fugas

Em cada ensaio fizeram-se quatro varrimentos, sendo eles correspondentes às intensidades provenientes dos fluxos das fugas de referência de Ar e Xe, controlados pelas válvulas 1 e 2 respetivamente, e as intensidades dos fluxos de Ar e de Xe provenientes da mistura binária, controlados pela válvula 3. Quando se tinha uma destas válvulas abertas, as outras duas encontravam-se fechadas. Cada vez que se pretendia mudar a origem do fluxo deveria desligar-se o filamento do quadrupolo de modo a não danificar o mesmo.

Quando se mediam intensidades de Xe utilizava-se uma escala no eletrómetro de 10^{-10} e escolhia-se um varrimento entre as 125u e as 140u, enquanto para intensidades de Ar se utilizava uma escala de 10^{-8} e um varrimento entre as 36u e as 44u.

As pressões parciais dentro do reservatório com a mistura binária eram ajustadas com as válvulas 4 a 9. A válvula 4 permitia o contacto do reservatório com o restante sistema. A válvula 6 permitia evacuar o reservatório para a atmosfera quando a pressão era muito elevada. A válvula 9 fazia a ligação à bomba de vácuo. As válvulas 7 e 8 permitiam a ligação às garrafas de Ar e de Xe, responsáveis pelo enchimento do reservatório. A válvula 5 fazia a ligação a um barómetro que media as pressões relativas. Com o barómetro mediam-se as pressões quando se fazia vácuo e as pressões depois de encher o reservatório com Ar e de Xe, o que permitia saber quais as pressões parciais.

Desta forma foram obtidos vários espectros referentes a várias combinações de pressões parciais de Xe e de Ar. Cada vez que um espectro era obtido era comparado com o espectro de referência cujo fluxo era conhecido para assim calcular os fluxos parciais

provenientes da mistura binária. Estes eram calculados com a expressão IV.2, calculada no Capítulo II:

$$Q_{i,bin} = \frac{I_{i,bin}}{I_{i,ref}} \times Q_{i,ref} \quad (IV.2)$$

As intensidades de cada um dos gases eram medidas, tanto a proveniente da mistura binária como a proveniente da fuga de referência. Visto que as fugas de referência estavam calibradas eram obtidos os valores dos fluxos provenientes da mistura. Como dito no capítulo II, as intensidades medidas são proporcionais às pressões parciais dentro da câmara de vácuo, que por sua vez dependem diretamente do fluxo proveniente das fugas.

Os ensaios foram feitos com as pressões parciais de Xe de 21, 51, 99, 499, 540 e 995mbar. Para cada uma destas pressões variou-se a pressão de Ar entre cerca dos 2000 e os 22000mbar.

A razão entre os fluxos foi comparada com a razão entre as pressões parciais e os resultados apresentam-se de seguida.

IV.3.Resultados

As nomenclaturas dos ensaios devem-se às pressões parciais utilizadas no reservatório. Isto é, G1, G2 e G3, por exemplo, têm a mesma pressão parcial de Xe, 499mbar, o que varia entre eles é a pressão parcial de Ar. Os ensaios iniciais, que aqui não são apresentados, foram utilizados para ajustar os parâmetros do quadrupolo. Os resultados apresentados são provenientes de diferentes ensaios com as pressões parciais de Xe de 499, 540, 995, 99, 51 e 21mbar respetivamente.

IV.3.1. Espectros obtidos

Apresentam-se nas figuras IV.7 e IV.8 dois dos espectros obtidos. Estes correspondem aos picos de Xe e de Ar provenientes das fugas de referência.

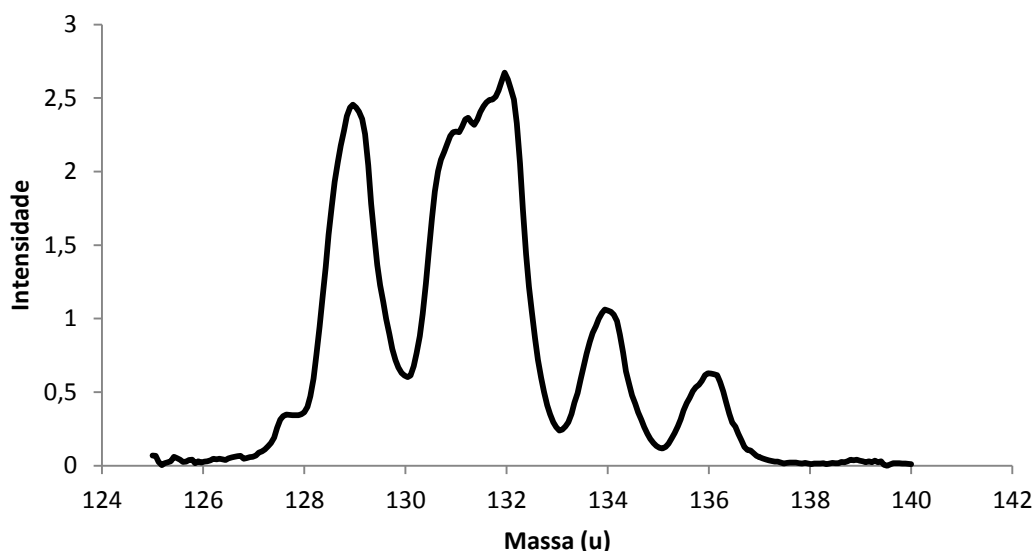


Figura IV.7 – Espectro obtido por varrimento de Xe proveniente da fuga de referência

De forma a serem obtidos picos com uma boa intensidade teve de se comprometer um pouco a resolução dos mesmos. O Xe tem picos com as massas de 131 e de 132 uma [34], no entanto aqui sobrepõem-se. Assim, para os cálculos desta dissertação em relação ao Xe, apenas foi tido em consideração o pico correspondente à massa de 129 uma pois tem uma boa resolução e uma boa intensidade.

O Ar tem um único isótopo, e como tal apenas é considerado um pico, com uma massa de 40u [35]. Também se identificava um pico com 20u, mas tratando-se de Ar^{2+} não foi considerado para os resultados desta dissertação.

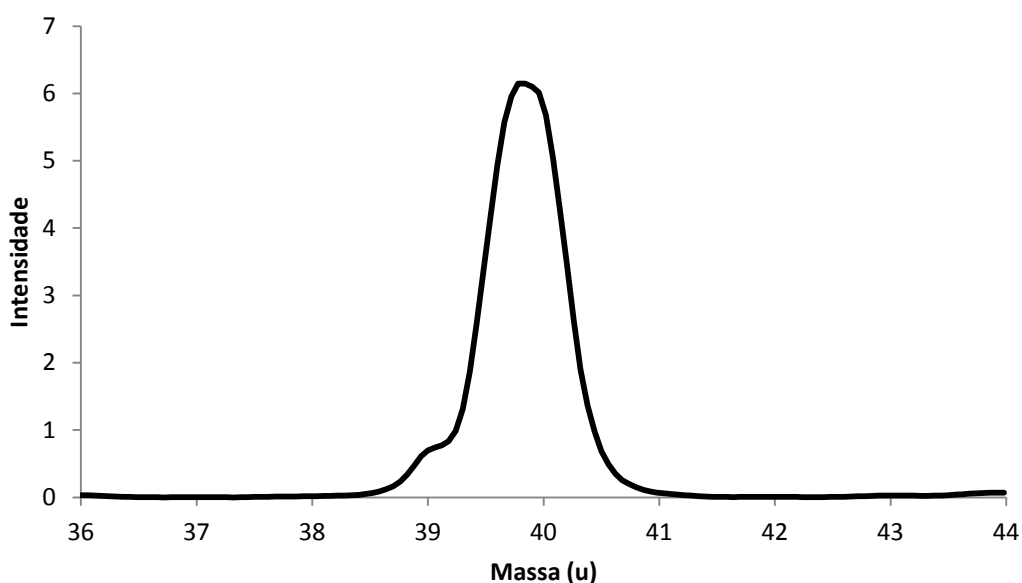


Figura IV.8 – Espectro obtido por varrimento de Ar proveniente da fuga de referência

IV.3.2. $p_{Ar}/p_{Xe} = Q_{Ar}/Q_{Xe}$

Apresentam-se os resultados que comparam a razão das pressões parciais com a razão dos fluxos parciais para todas as misturas realizadas.

Todos os conjuntos de pressões utilizadas, assim como os valores de intensidade, respectivos fluxos calculados e valores das razões entre as pressões parciais e fluxos apresentam-se em anexo na tabela VIII.2.

Como já referido anteriormente, o valor de cada um dos fluxos foi calculado com a expressão IV.2. Depois calculou-se a razão entre ambos e comparou-se a mesma com a razão entre as pressões parciais, medidas com o barómetro quando se enchia o reservatório com a mistura binária de Ar e Xe.

Os resultados que se pretendiam verificar eram os referidos na expressão II.14, isto é:

$$\frac{Q_{Ar}}{Q_{Xe}} = \frac{p_{Ar}}{p_{Xe}} \quad (IV.3)$$

Assim sendo, traçaram-se os gráficos que relacionam as razões entre os fluxos e as pressões parciais.

Apresentam-se dois gráficos com esta relação, sendo que o gráfico da figura IV.9 tem apenas em conta o valor máximo das intensidades dos espectros nos valores de 40u e de 129u. O gráfico presente na figura IV.10 apresenta os resultados, tendo em conta todas as intensidades que contribuem para esses picos.

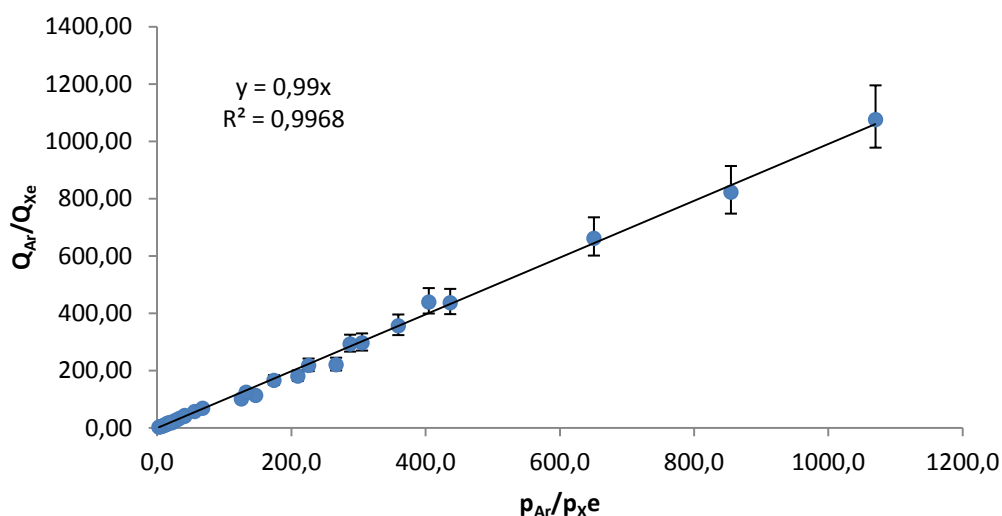


Figura IV.9 – Relação entre a razão dos fluxos e a razão das pressões parciais de Ar e de Xe, considerando apenas o valor máximo de intensidade de cada um dos picos

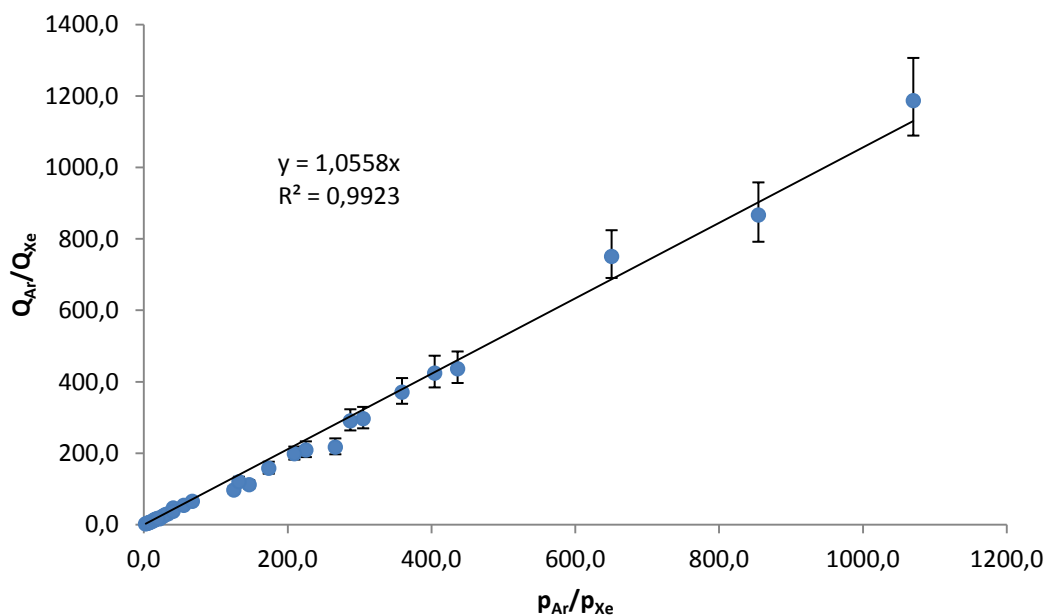


Figura IV.10 – Relação entre a razão dos fluxos parciais e a razão das pressões parciais de Ar e de Xe considerando todo os valores de intensidade que contribuem para o pico

Por observação dos gráficos anteriores verifica-se que se podem tirar as mesmas conclusões tendo em conta todos os valores de intensidade que fazem parte dos picos de Ar e de Xe, ou tendo em conta apenas o valor máximo.

Uma vez que o declive da reta que relaciona a razão entre os fluxos de Ar e de Xe proveniente da mistura binária com a razão das suas pressões parciais dentro do reservatório é praticamente 1, implica que os fluxos e as pressões parciais são proporcionais, isto é, fica provada a expressão IV.3

Os resultados são conclusivos pois além de como referido o declive ser praticamente 1 (em qualquer um dos casos, figuras IV.9 e IV.10), o erro desta regressão linear é ainda inferior a 1%. O intervalo de valores medidos é ainda muito amplo, utilizando-se desde pressões parciais de Ar e de Xe muito próximas até uma diferença de razões entre elas na casa dos milhares.

O maior obstáculo encontrado na obtenção destes resultados prendeu-se com a obtenção do pico de Xe proveniente da mistura binária, pois sendo tão pequeno o seu fluxo, a pressão parcial de Xe presente na câmara seria muito pequena, o que implicava que a intensidade medida também tivesse um valor muito reduzido.

A maior fonte de incerteza que contribuiu para as barras de incerteza presentes nos gráficos das figuras IV.9 e IV.10 foi precisamente o pico de Xe, pois sendo tão pequeno variava com a oscilação do sinal de fundo.

Na figura IV.11 apresentam-se ainda os gráficos que relacionam a percentagem de Xe no fluxo final proveniente da mistura binária com a percentagem de Xe presente no reservatório.

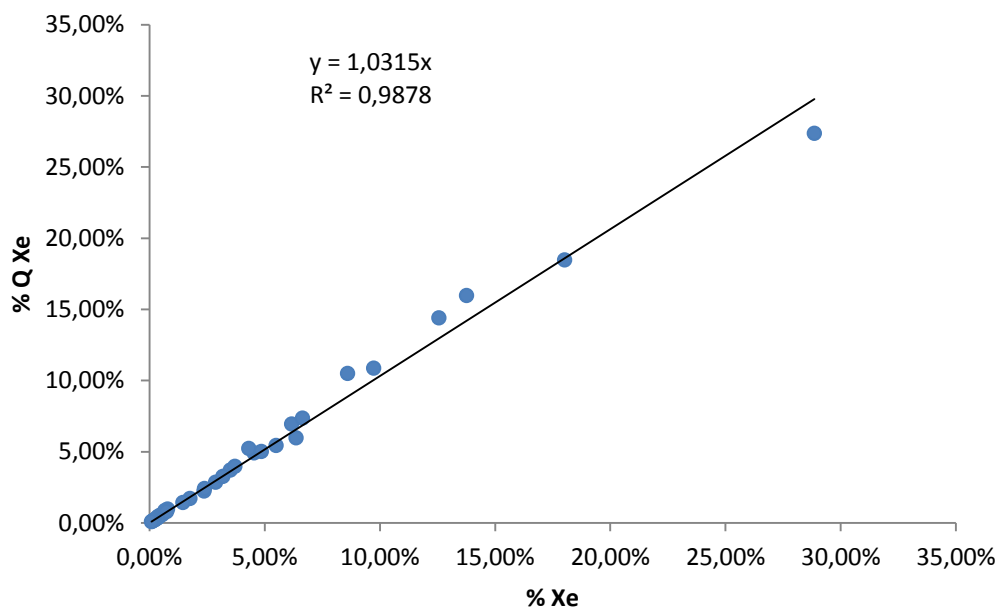


Figura IV.11 – Percentagem de Xe presente no fluxo proveniente da mistura binária em função da percentagem de Xe existente na mistura

Como esperado a percentagem de Xe no fluxo proveniente da mistura binária é a mesma que se encontra no reservatório. Verifica-se pois mais uma vez o declive desta regressão linear é aproximadamente 1 e o erro é inferior a 1,5%.

Com estes resultados conclui-se que a proporcionalidade entre as pressões parciais num reservatório se mantém num fluxo proveniente dessa mistura binária, se o regime da fuga se encontrar em regime viscoso, que era o caso, como se vai seguidamente demonstrar.

IV.3.3. Verificação do regime viscoso

De seguida apresentam-se os resultados que relacionam o fluxo total com a pressão total dentro do reservatório. Estes têm como objetivo demonstrar que o fluxo varia quadraticamente com a pressão.

Todos os fluxos aqui apresentados foram medidos por MS, através do somatório do fluxo de Xe com o fluxo de Ar, calculados como indicado na expressão IV.2.

O gráfico apresentado na figura IV.12 relaciona o fluxo total em função da pressão total, destacando os pontos nos quais a pressão parcial de Xe se mantinha constante.

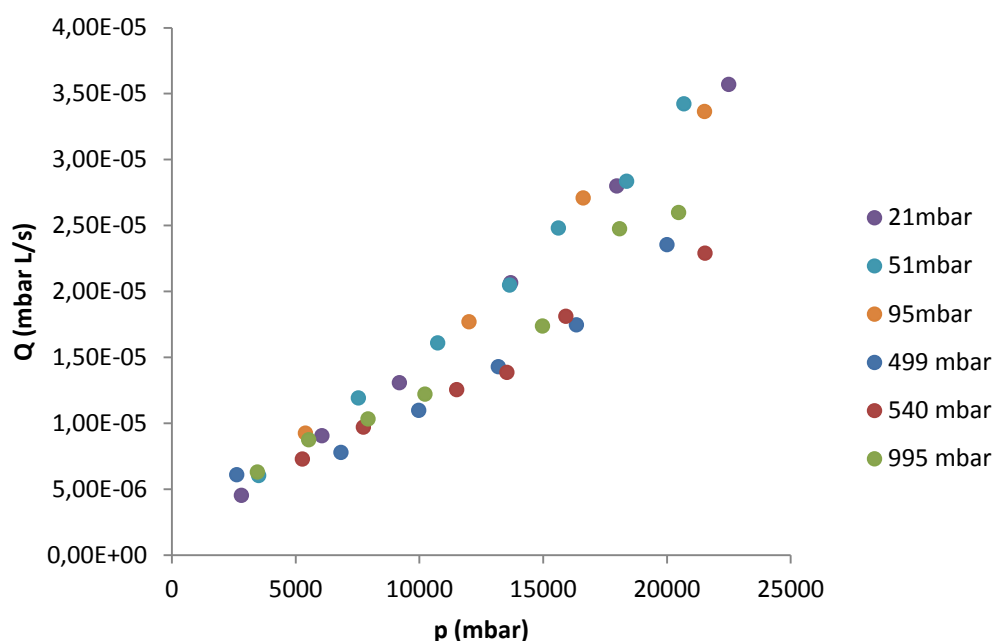


Figura IV.12 – Fluxo total da fuga proveniente da mistura binária em função da pressão total

A figura IV.13 é o gráfico das regressões quadráticas correspondentes a cada um dos conjuntos de pontos apresentado na figura IV.12.

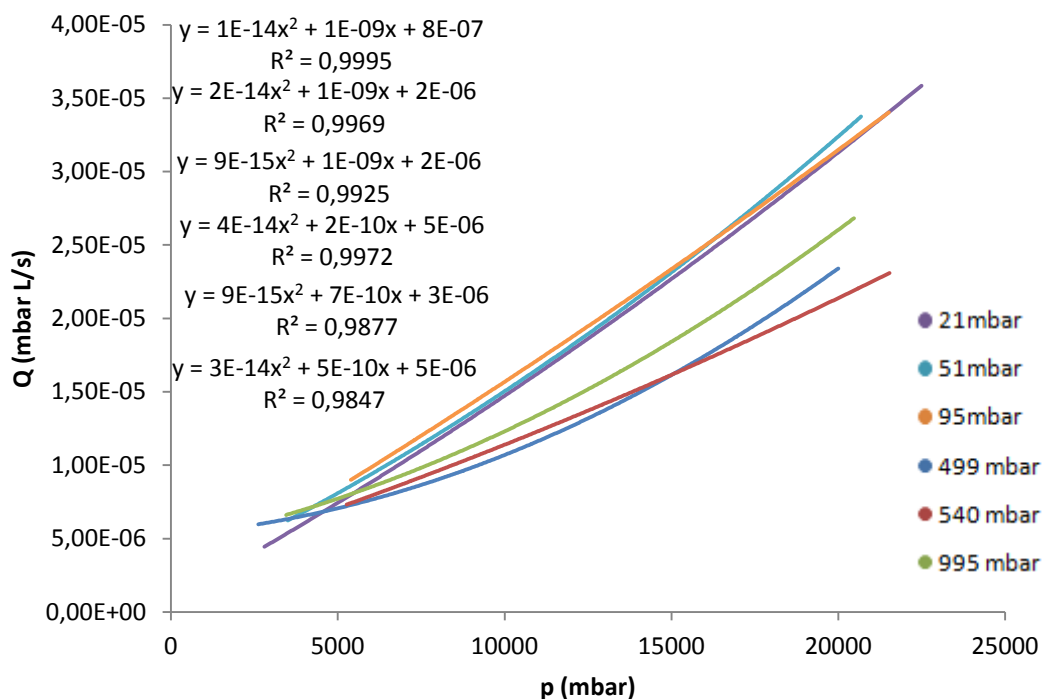


Figura IV.13 – Função quadrática que relaciona o fluxo total em função da pressão total

Verifica-se que o fluxo se encontra em regime viscoso pois o fluxo varia quadraticamente com a pressão. No entanto ao contrário do fluxo descrito na expressão III.11, além da componente do fluxo que varia quadraticamente com a pressão (fluxo viscoso) e da que varia linearmente (fluxo molecular), há ainda uma constante. Essa constante deve-se à quantidade de gás presente na câmara de vácuo, mais precisamente de Ar, que aumentava ao longo de cada dia em que se realizavam ensaios. Assim pode-se escrever:

$$Q = ap + bp^2 + F_{\text{undo}} \quad (\text{IV.4})$$

V. Gerador de fluxo variável de TCA

V.1. Gerador de TCA Variável

A construção do gerador de TCA de fluxo variável foi feita em duas etapas. Inicialmente colocou-se num reservatório TCA sólido suspenso num “saco de chá” de forma a assegurar que a sua pressão de vapor seria uniformemente diluída em todo o reservatório. A sua pressão de vapor como dito anteriormente é de 0,02mbar [12].

Este reservatório foi pressurizado com 20bar de Ar. Desta forma foi gerada a primeira diluição, uma diluição estática dentro do reservatório. Este reservatório está ligado à fuga construída e utilizada na mistura binária de Ar e de Xe, estando como tal já calibrado sabendo-se assim o valor de fluxo correspondente a cada pressão dentro do mesmo.

No entanto, não se espera que a fuga comece imediatamente a debitar um fluxo constante de TCA, esse fluxo constante só será atingido quando se atingir o equilíbrio. Este equilíbrio pode depender, por exemplo, de que as paredes internas do reservatório absorvam ou adsorvam TCA até se encontrarem saturadas. Só depois desta saturação é que é espectável que o fluxo se torne constante.

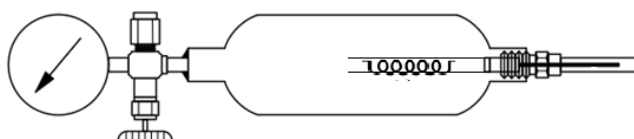


Figura V.1 – Esquema do gerador de TCA, enquanto diluição estática

Como se pode observar pela figura anterior, utilizou-se um tubo dentro do reservatório, ao qual se enrolou um arame de cobre. Este tinha apenas o propósito de suportar o “saco de chá” cheio de TCA como já foi explicado.

A segunda diluição é uma diluição dinâmica, obtida quando se junta a este fluxo de Ar+TCA, um fluxo de N_2 muito maior.

Este fluxo de N_2 foi obtido do seguinte modo: esmagou-se um outro capilar, mas com um diâmetro muito superior aos utilizados anteriormente, este capilar serviu de restrição a um escoamento de N_2 proveniente de um volume. Assim, em função da pressão dentro desse volume, calculou-se o valor de fluxo de N_2 , o que permitia saber a concentração da diluição final obtida

Para uma pressão de Ar dentro do primeiro reservatório de 20bar, sendo a pressão de vapor de TCA 0,02mbar, temos uma diluição estática de 1ppm. Se o fluxo de azoto for um milhão de vezes maior que o de TCA+Ar, quando juntarmos na mesma ramificação o fluxo de azoto com o de Ar+TCA obtemos uma diluição de TCA de 1ppt. O valor de ppt poderá ser ajustado tanto em função do fluxo de N₂, como em função da pressão de Ar.

A montagem final teria assim o aspeto representado na figura V.2.

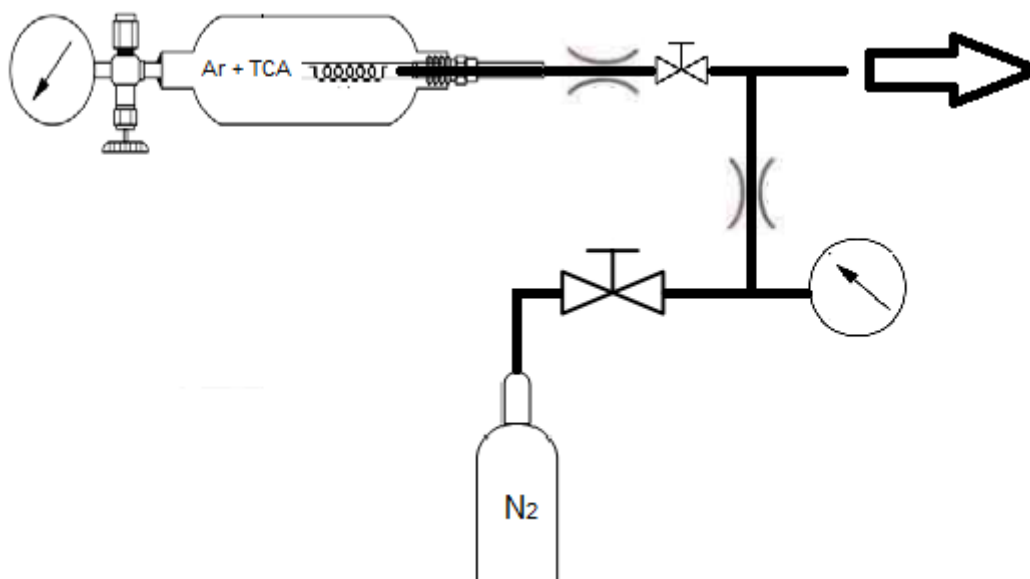


Figura V.2 – Esquema do gerador de fluxo variável de TCA

Como se pode verificar temos a diluição estática de TCA, que se irá encontrar com um fluxo de gás proveniente de um outro capilar esmagado de N₂, gerando por fim a diluição dinâmica desejada. Para realizar esta montagem final tem portanto que se calibrar este capilar.

V.2. Geração de fluxo para diluição final

Para se obter a diluição dinâmica teve que se calibrar o capilar de onde provém o fluxo de azoto. Visto que este fluxo tem um valor muito elevado, não se pode calibrar o mesmo como as fugas de referência de Ar e de Xe, no calibrador de fugas. Em vez de se calcular o fluxo através de uma variação de volume mantendo a pressão e a temperatura constantes, irá medir-se a variação de pressão, quando o volume e a temperatura são constantes, como na expressão V.1:

$$Q = \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} \quad (V.1)$$

Assim esta calibração tem duas etapas, inicialmente tem que se calcular o volume do sistema onde é feita a calibração. Posteriormente foi calcular-se o fluxo de N₂ em função da pressão a partir da qual ele é debitado através da fuga.

V.2.1. Cálculo do volume do sistema de calibração

Pretendia-se medir o volume total do sistema onde seria calibrada a fuga que debitaria o fluxo de N₂. Para se calcular este volume recorreu-se à expressão V.II:

$$p_i V_i = p_f V_f \quad (V.2)$$

A expressão V.2 pôde ser utilizada pois o sistema encontra-se dentro de uma caixa isoladora onde se pode assegurar que a temperatura é constante.

Assim sendo o que se fez foi medir a pressão inicial, variar o volume do sistema e medir a pressão final. No entanto, não se sabia qual o volume inicial nem o final, mas a partir da expressão V.2, obtém-se a expressão V.3:

$$p_i V_i = (p_i + \Delta p)(V_i + \Delta V) \leftrightarrow V_i = \frac{\Delta V}{\frac{p_i}{p_i + \Delta p} - 1} \quad (V.3)$$

Assim com a expressão V.2 é possível calcular o volume inicial do sistema com os valores das pressões do mesmo, a diferença de pressão e a diferença de volume.

Associou-se ao sistema um cilindro com um êmbolo que permitia variar o volume através de compressões e expansões. Assim calculou-se o volume do sistema, sabendo a variação de volume e medindo as pressões iniciais e finais.

Tabela V.1 – Cálculo do volume do sistema

	pi	pf	Δp	ΔV	Vi	Vf
	mbar	mbar	mbar	L	L	L
Expansão	1010,5	998,82	-11,68	0,01237	1,06	1,07
Compressão	998,82	1010,75	11,93	-0,01237	1,05	1,04
Expansão	1010,7	954,1	-56,6	0,06185	1,04	1,10
Compressão	954,15	1010,61	56,46	-0,06185	1,11	1,05
Expansão	1011,87	934,4	-77,47	0,08659	1,04	1,13
Compressão	934,41	1012,01	77,6	-0,08659	1,13	1,04
Expansão	1013,08	956,52	-56,56	0,06185	1,05	1,11
Compressão	956,54	1013,52	56,98	-0,06185	1,10	1,04
Expansão	1013,47	956,64	-56,83	0,06185	1,04	1,10
Compressão	956,55	1013,85	57,3	-0,06185	1,09	1,03

Como indicado na tabela V.1, foram feitas expansões ao volume do sistema e de seguida foram feitas compressões. Quando se fazia uma expansão interessava o volume inicial, quando se fazia uma compressão, interessava o valor de volume final.

Desta forma obteve-se que o sistema tinha um volume igual a $(1,05 \pm 0,02)$ L.

V.2.2. Fluxo de diluição em função da pressão

Depois de calculado o volume, estrangulou-se um capilar de 1/8" e soldou-se a um tubo de 1/4" de forma a facilitar a sua ligação por intermédio de bicones a ligações *Swagelock*.

Depois ligou-se este capilar a uma garrafa de N₂ com manorredutor e a um manómetro como indica a figura V.3.

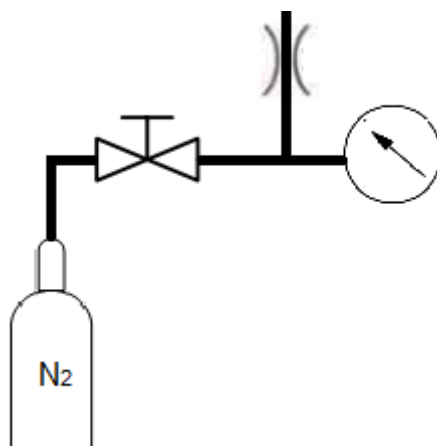


Figura V.3 – Gerador de fluxo de N₂

Depois de preparado este fluxo de N₂, ligou-se o mesmo ao sistema onde foi feita a calibração através do capilar.

Medindo a variação de pressão dentro do sistema de calibração num determinado intervalo de tempo, e uma vez que o volume já foi calculado e que a caixa isoladora tinha uma temperatura conhecida e constante, é obtido o valor de fluxo de N₂. Como já foi dito este fluxo depende da pressão a partir da qual é debitado, assim sendo, em função da pressão relativa de N₂ foi obtida a curva de calibração apresentada na figura V.4.

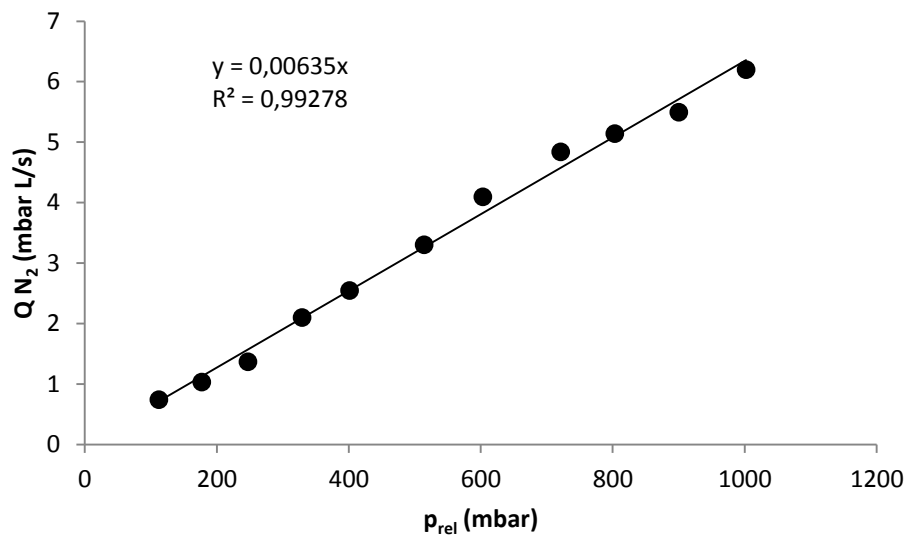


Figura V.4 – Fluxo de N₂ em função da pressão

Com esta curva de calibração, sabe-se que fluxos de N₂ se obtém em função da pressão do reservatório a partir do qual este debita.

V.3. Cálculo do TCA presente na diluição final

O cálculo de TCA na diluição final em ppt é assim obtido. Em relação à diluição estática sabe-se:

$$Q_{TCA} = \frac{p_{TCA} \cdot Q_{Ar}}{p_{Ar}} \quad (V.4)$$

O capilar utilizado para a diluição estática de TCA em Ar é o mesmo que foi utilizado para debitar a partir da mistura de Ar e Xe. Assim sendo, tendo em conta os resultados demonstrados na figura IV.13, calculou-se a reta de calibração do fluxo de Ar em função da pressão de Ar, apresentada na figura V.5.

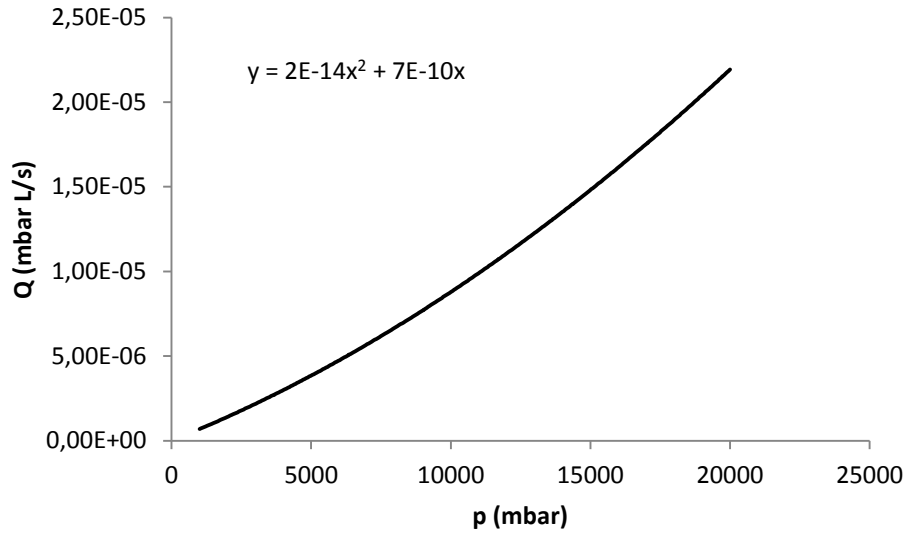


Figura V.5 – Curva de calibração do fluxo de Ar em função da pressão de Ar

Visto que:

$$Q_{Ar} = ap_{Ar} + bp_{Ar}^2 \quad (V.5)$$

Pode-se escrever:

$$Q_{TCA} = p_{TCA}(a + bp_{Ar}) \quad (V.6)$$

Cujas unidades de a e b são respetivamente L/mbar s e L/s.

Se finalmente se associar este fluxo de TCA ao fluxo de N_2 , cuja expressão é em função da pressão:

$$Q_{N_2} = 6,35 \times 10^{-3} \times p_{N_2} \quad (V.7)$$

Assim sendo, ao se diluir o fluxo de TCA+Ar no fluxo de N_2 , obtém-se os seguintes valores:

$$\frac{Q_{TCA}}{Q_{N_2}} = \frac{p_{TCA}(a p_{Ar} + b)}{6,35 \times 10^{-3} \times p_{rel, N_2}} = \frac{0,02 \times (2 \times 10^{-14} p_{Ar} + 7 \times 10^{-10})}{6,35 \times 10^{-3} \times p_{rel, N_2}} \quad (V.8)$$

Como se pode verificar pela expressão V.8, uma diluição em ppt de TCA em N_2 pode ser manipulada somente através da variação da pressão de enchimento do reservatório inicial com Ar ou através da variação do fluxo de N_2 .

O gerador de fluxo variável de TCA construído foi inicialmente pressurizado no reservatório inicial com 20 bar de Ar, obtendo-se uma diluição de 1ppm de TCA em Ar, e um fluxo de $2,2 \times 10^{-11}$ mbar L/s de TCA.

O capilar que gera o fluxo de N₂ construído foi testado para debitar a partir de pressões de 100mbar a 1000mbar de pressão relativa. Tendo em conta apenas o intervalo de fluxos possibilitado por estas pressões, a diluição final de TCA gerada pode obter os valores representados no gráfico da figura V.6.

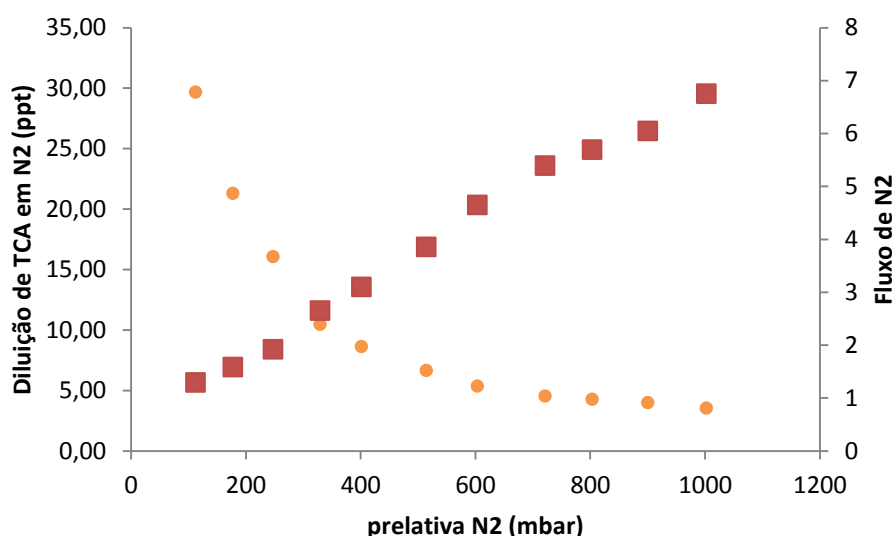


Figura V.6 – Valores em ppt de diluição de dinâmica de TCA em N₂ e valores do fluxo gerado de N₂ em função da pressão a partir da qual o fluxo de N₂ é debitado

Se for pretendido gerar diluições maiores ou mais pequenas basta gerar um fluxo diferente de N₂, ou então pressurizar o primeiro reservatório com uma diferente pressão de Ar. Mas o objetivo primordial deste trabalho foi realizado, construiu-se um gerador de fluxo variável de TCA.

V.4. Resultados do teste sensorial

Foi efetuado um teste sensorial do gerador de TCA uma vez que o MS não tinha sensibilidade para o detetar. Neste teste sensorial apenas se pretendia detetar o fluxo de TCA proveniente da diluição estática, cheirando o mesmo. Uma vez que não se conseguia cheirar o TCA proveniente da fuga, associou-se a esta um reservatório, o qual se deixou pressurizar durante vários dias até ter uma pressão absoluta de cerca de 3bar. O reservatório original tinha uma pressão de 20bar de Ar, o que implica que a diluição de TCA cuja pressão de vapor é de 0,02mbar [12] era de 1ppm.

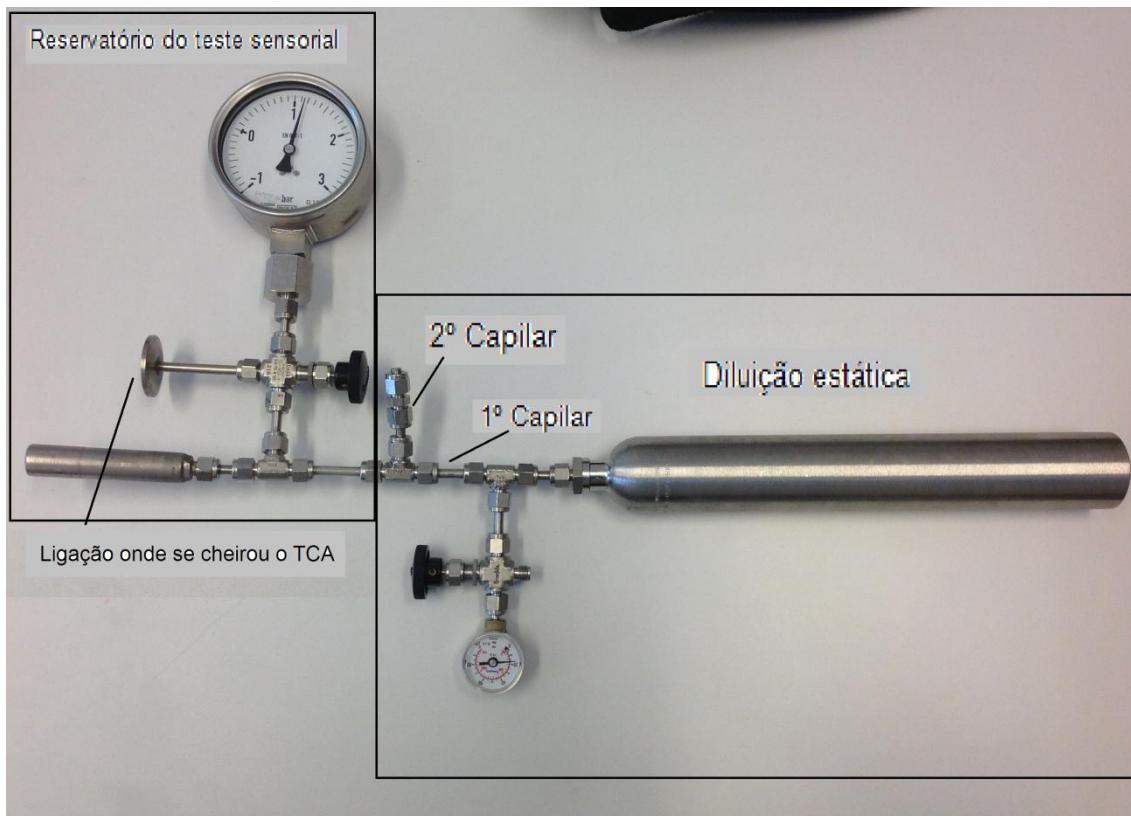


Figura V.7 – Diluição estática com reservatório associado para se realizar o teste sensorial

Na figura IV.7 o 1º capilar representa aquele que é atravessado por Ar e TCA provenientes da primeira diluição. O 2º capilar, que se encontra selado na figura, é aquele que será atravessado por um fluxo de N_2 de forma a gerar a diluição dinâmica desejada.

Depois de se abrir a válvula do reservatório pressurizado, cheirou-se o TCA, o que implica que este está a ser debitado através do capilar esmagado associado ao reservatório onde foi feita a diluição estática. Apesar de não se quantificar este fluxo de TCA, os resultados obtidos no capítulo IV, levam a crer que o fluxo de TCA será 10^6 vezes inferior que o fluxo de Ar.

VI. Conclusão e perspectivas futuras

A realização desta dissertação permitiu-me ter conhecimento da importância da indústria corticeira no nosso país e também perceber como o TCA é prejudicial para a mesma, provindo daí a utilidade deste trabalho.

Com este trabalho foi possível construir e calibrar fugas de referência de gases nobres como o árgon e o xénon, cujos valores de fluxo obtidos se encontravam nas ordens de grandeza pretendidas, isto é, 10^{-4} mbar L/s e 10^{-6} mbar L/s respetivamente.

Verificou-se que numa mistura gasosa binária, que tem uma fuga a ela associada, se debitar em regime do tipo viscoso, os fluxos de gases que estão a escoar por esta restrição de pequena condutância são proporcionais às pressões parciais que a constituem. Isto foi verificado gerando uma mistura binária de árgon e xénon com pressões parciais conhecidas e medindo os respetivos fluxos com recurso a MS de quadrupolo. Obtiveram-se aqui resultados muito satisfatórios.

Foi possível construir uma fuga de referência de TCA, diluindo este em Ar, gerando assim uma diluição estática cujo fluxo estimado era de 1 ppm. De seguida gerou-se uma grande diluição, dinâmica, gerando um fluxo de N_2 muito maior que o fluxo de TCA proveniente da fuga e fazendo com que eles deitassem para o mesmo volume, gerando assim diluições medidas em ppt, como era desejado. Além disso consegue-se variar a razão destas diluições variando o fluxo de N_2 ou a pressão de Ar com que se enche o reservatório inicial.

No futuro, poderia testar-se o fluxo proveniente da diluição estática com GC-MS e interpretar os valores obtidos com esta técnica.

Além disso também se poderia substituir o último capilar criado, que funciona com base numa pressão de N_2 à sua entrada, por um *flowmeter*, o que permitia controlar mais facilmente e rigorosamente o fluxo que diluiria o TCA.

Por fim seria útil colocar esta fuga ao serviço da indústria corticeira nacional.

VII. Bibliografia

- [1] Corticeira Amorim, “Mitos e Curiosidades, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/mitos-e-curiocidades/Factos-Interessantes/111/>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [2] Corticeira Amorim, “O que é, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/o-que-e/>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [3] Corticeira Amorim, “Mitos e Curiosidades, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/mitos-e-curiocidades/Tudo-sobre-Cortica/107/>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [4] R. Hooke, *Micrographia: or, Some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses*, First Ed. The Royal Society of London for Improving Natural Knowledge, 1665.
- [5] Corticeira Amorim, “Características, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [6] Corticeira Amorim, “Localização do Montado, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/localizacao-do-montado/>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [7] Corticeira Amorim, “Benefícios Ambientais e Sociais, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/beneficios-ambientais-e-sociais/>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [8] V. Atanasova, H. Fulcrand, V. Cheynier, and M. Moutounet, “Effect of oxigexygenation on polyphenol chages,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 458, pp. 15–28, 2002.
- [9] C. Pereira and L. Gil, “O Problema do Odor a Mofo nas Rolhas de Cortiça e Processos para a sua Redução / Eliminação,” vol. 14, no. 1, pp. 101–111, 2006.
- [10] J. J. R. Coque, E. R. Pérez, M. Goswami, R. F. Martínez, S. C. García, M. . L. Á. Rodríguez, and J. F. M. Martín, *Wine Contamination by Haloanisoles: Towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers*, First Ed. Léon: INBIOTEC, 2006.
- [11] H. R. Buser, C. Zanier, and H. Tanner, “Identification of 2,4,6-trichloroanisole as a potent compound causing cork taint in wine,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 30, no. 2, pp. 359–362, Mar. 1982.
- [12] I. A. Couto, “Método para deteção de 2,4,6-TCA por contaminação de gases halogenados de uma superfície emissora de iões positivos,” Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [13] D. Skoog, J. Holler, and T. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*. Philadelphia, 1997.
- [14] S. Baumann and K. Tandon, “Sensitive Detection of Trichloroanisole (TCA) in Wine Using Triple Quadrupole GC / MS Application Note,” *Agil. Technol.*, pp. 4–7, 2013.

- [15] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Third Ed. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1998.
- [16] P. Perrot, *A to Z of thermodynamics*. Oxford ;;New York: Oxford University Press, 1998.
- [17] Wikipedia, "Ethanol (data page)." [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_(data_page)). [Accessed: 02-Mar-2014].
- [18] Wikipedia, "Raoult's law - Wikipedia, the free encyclopedia." [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Raoult's_law. [Accessed: 02-Mar-2014].
- [19] A. M. C. Moutinho, M. E. S. F. e Silva, and M. Á. C. M. I. da Cunha, *Tecnologia de Vácuo*, First Ed. Lisbon: Universidade Nova de Lisboa, 1980.
- [20] H. T. Bach, B. a. Meyer, and D. G. Tuggle, "Role of molecular diffusion in the theory of gas flow through crimped-capillary leaks," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 3, p. 806, 2003.
- [21] U. Becker and K. Jousten, "Method to test linearity of quadrupole mass spectrometers by use of a flowmeter and a standard leak," *Vacuum*, vol. 101, pp. 440–444, Mar. 2014.
- [22] WebElements, "WebElements Periodic Table of the Elements | Argon | ionization energies data." [Online]. Available: <http://www.webelements.com/argon/atoms.html>. [Accessed: 04-Mar-2014].
- [23] WebElements, "WebElements Periodic Table of the Elements | Xenon | ionization energies data." [Online]. Available: <http://www.webelements.com/xenon/atoms.html>. [Accessed: 04-Mar-2014].
- [24] R. E. Ellefson, "Methods for in situ QMS calibration for partial pressure and composition analysis," *Vacuum*, vol. 101, pp. 423–432, Mar. 2014.
- [25] Alcatel Vacuum Technology France, *User's Manual ASM 142/142 D - ASM Graph/Graph D*. Alcatel Vacuum Technology.
- [26] A. L. de A. P. da Fonseca, "Caracterização de microfluxos: medição, concepção e calibração," Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [27] H. C. Hill, *Introduction to Mass Spectrometry*, Second Ed. Hayden & Son Ltd., 1972.
- [28] C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*, First Ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [29] Balzers, *User's Manual Balzers Beam Ion Source BG 516 571-Z and BG 521 015-Z* .
- [30] Balzers, *User's Manual Balzers Partial Pressure measurement in Vacuum Technology* .
- [31] 03/01/2008 Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), *DIN 28401:2008-03, Standard for Vacuum Symbols in Vacuum Technology* .
- [32] W. Umrath, H. Adam, A. Bolz, H. Boy, H. Dohmen, K. Gogol, W. Jorisch, and W. Mönning, *Fundamentals of Vacuum Technology*. 2001.
- [33] Varian Associates, *Basic Vacuum Practice*, First Ed. Palo Alto, California: Varian Associates, 1989.

- [34] WebElements, "WebElements Periodic Table of the Elements | Xenon | naturally occurring isotopes data." [Online]. Available: <http://www.webelements.com/xenon/isotopes.html>. [Accessed: 04-Mar-2014].
- [35] WebElements, "WebElements Periodic Table of the Elements | Argon | naturally occurring isotopes data." [Online]. Available: <http://www.webelements.com/argon/isotopes.html>. [Accessed: 04-Mar-2014].

VIII. Anexos

Tabela VIII.1 – Tabelas de dados associada ao cálculo do diâmetro da fuga, livre percurso médio e número de Knudsen

T	p	Q	C	d	λ	Kn
K	mbar	mbar L/s	L/s	cm	cm	λ/D
296,3	1044	9,05E-06	8,66E-09	0,0006	6,24E-06	1,55E-02
296,5	2017	1,92E-05	9,51E-09	0,0005	3,23E-06	8,03E-03
296,5	3017	2,94E-05	9,73E-09	0,0005	2,16E-06	5,37E-03
296,5	4085	4,40E-05	1,08E-08	0,0004	1,60E-06	3,96E-03
296,6	4995	5,87E-05	1,18E-08	0,0004	1,30E-06	3,24E-03
296,6	5999	7,76E-05	1,29E-08	0,0004	1,09E-06	2,70E-03
296,7	6998	9,44E-05	1,35E-08	0,0004	9,32E-07	2,31E-03
296,7	8015	1,17E-04	1,47E-08	0,0004	8,14E-07	2,02E-03
296,7	9024	1,41E-04	1,56E-08	0,0004	7,23E-07	1,80E-03
296,7	10000	1,68E-04	1,68E-08	0,0004	6,52E-07	1,62E-03
296,7	10977	1,98E-04	1,81E-08	0,0004	5,94E-07	1,48E-03
296,7	12088	2,37E-04	1,96E-08	0,0004	5,39E-07	1,34E-03
296,7	13016	2,59E-04	1,99E-08	0,0004	5,01E-07	1,24E-03
296,7	14033	3,02E-04	2,15E-08	0,0004	4,65E-07	1,15E-03
296,7	14948	3,23E-04	2,16E-08	0,0004	4,36E-07	1,08E-03
296,7	16051	3,66E-04	2,28E-08	0,0004	4,06E-07	1,01E-03
296,7	17267	3,99E-04	2,31E-08	0,0004	3,78E-07	9,38E-04
296,7	17929	4,20E-04	2,34E-08	0,0004	3,64E-07	9,04E-04
296,7	19083	4,61E-04	2,42E-08	0,0004	3,42E-07	8,49E-04
296,7	20036	5,03E-04	2,51E-08	0,0004	3,25E-07	8,09E-04
296,7	21074	5,45E-04	2,59E-08	0,0004	3,09E-07	7,69E-04
296,7	22052	5,87E-04	2,66E-08	0,0004	2,96E-07	7,35E-04
296,7	23085	6,29E-04	2,73E-08	0,0004	2,82E-07	7,02E-04
296,7	24031	6,71E-04	2,79E-08	0,0004	2,71E-07	6,74E-04
296,7	25009	7,34E-04	2,94E-08	0,0004	2,61E-07	6,48E-04
296,7	25999	7,76E-04	2,99E-08	0,0004	2,51E-07	6,23E-04
296,7	27010	8,39E-04	3,11E-08	0,0004	2,41E-07	6,00E-04

A temperatura, a pressão e o fluxo foram medidos. Com os valores da pressão e do fluxo calcularam-se os valores da condutância através da equação III.9, $Q = C \cdot \Delta p$.

Por sua vez o diâmetro é obtido com a expressão III.14, $D = \sqrt[1/4]{\frac{C \times L}{134 \times \rho_{média}}}$.

Uma vez que o diâmetro é uma característica física, assumiu-se que permaneceria inalterado, e como tal, o seu valor seria a média dos valores obtidos, isto é, 0,0004cm ou 4 μ m, apesar de não se poder confirmar que este valor seja verdadeiro, pelos motivos explicados no

capítulo III, em que não se pode assegurar que a constrição presente no capilar seja o correspondente a um canal cilíndrico.

O livre percurso médio foi calculado com a expressão II.17, $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi \cdot d^2 \cdot P}$, onde $k=1,3806 \times 10^{-22} \text{ L mbar/K}$.

Por fim calculou-se o número de Knudsen para cada pressão, e verificou-se que este é sempre inferior a 10^{-2} excetuando quando a pressão é de cerca de 1000mbar, daí em diante o fluxo encontra-se sempre em regime viscoso.

Seguidamente apresentam-se as tabelas de dados utilizadas durante o capítulo IV.

Tabela VIII.2 – Resultados obtidos no capítulo IV

Ensaio	pvácuo	prel Xe	pabs Xe	prel Ar	pabs Ar	ptotal	pAr/pXe	% Xe
	mbar	mbar	mbar	mbar	mbar	mbar		%
G1	-1011	-512	499	2614	3126	3625	6,3	13,77%
G2	-1011	-512	499	6825	7337	7836	14,7	6,37%
G3	-1011	-512	499	9968	10480	10979	21,0	4,55%
G4	-1011	-512	499	13185	13697	14196	27,4	3,52%
G5	-1011	-512	499	16340	16852	17351	33,8	2,88%
G6	-1011	-512	499	20000	20512	21011	41,1	2,37%
H1	-1011	-471	540	5266	5737	6277	10,6	8,60%
H2	-1011	-471	540	7732	8203	8743	15,2	6,18%
H3	-1011	-471	540	11502	11973	12513	22,2	4,32%
H4	-1011	-471	540	13531	14002	14542	25,9	3,71%
H5	-1011	-471	540	15914	16385	16925	30,3	3,19%
H6	-1011	-471	540	21538	22009	22549	40,8	2,39%
I1	-1020	-25	995	2428	2453	3448	2,5	28,86%
I2	-1020	-25	995	4501	4526	5521	4,5	18,02%
I3	-1020	-25	995	6899	6924	7919	7,0	12,56%
I4	-1020	-25	995	9200	9225	10220	9,3	9,74%
I5	-1020	-25	995	13949	13974	14969	14,0	6,65%
I6	-1020	-25	995	17065	17090	18085	17,2	5,50%
I7	-1020	-25	995	19450	19475	20470	19,6	4,86%
K1	-1011	-916	95	4378	5294	5389	55,7	1,76%
K3	-1011	-916	95	10988	11904	11999	125,3	0,79%
K4	-1011	-916	95	15603	16519	16614	173,9	0,57%
K5	-1011	-916	95	20507	21423	21518	225,5	0,44%
L1_11	-1023	-972	51	2477	3449	3500	67,6	1,46%
L2_11	-1023	-972	51	6506	7478	7529	146,6	0,68%
L3_11	-1023	-972	51	9711	10683	10734	209,5	0,48%
L4_11	-1023	-972	51	12617	13589	13640	266,5	0,37%
L5_11	-1023	-972	51	14589	15561	15612	305,1	0,33%
L6_11	-1023	-972	51	17346	18318	18369	359,2	0,28%
L7_11	-1023	-972	51	19661	20633	20684	404,6	0,25%
M1_11	-1020	-999	21	1782	2781	2802	132,4	0,75%
M2_11	-1020	-999	21	5035	6034	6055	287,3	0,35%
M3_11	-1020	-999	21	8167	9166	9187	436,5	0,23%
M4_11	-1020	-999	21	12664	13663	13684	650,6	0,15%
M5_11	-1020	-999	21	16951	17950	17971	854,8	0,12%
M6_11	-1020	-999	21	21475	22474	22495	1070,2	0,09%

I Bin Ar	I Ref Ar	I Bin Xe	I Ref Xe	Q Ar	Q Xe	Q Total	QAr/QXe	% Q Xe
				mbar L/s	mbar L/s	mbar L/s		%
0,172	3,398	0,345	1,242	5,11E-06	9,72E-07	6,08E-06	5,26	15,98%
0,231	3,191	0,175	1,317	7,31E-06	4,65E-07	7,78E-06	15,72	5,98%
0,327	3,167	0,19	1,232	1,04E-05	5,40E-07	1,10E-05	19,32	4,92%
0,416	3,056	0,183	1,207	1,37E-05	5,31E-07	1,43E-05	25,91	3,72%
0,503	2,996	0,163	1,142	1,70E-05	5,00E-07	1,75E-05	33,94	2,86%
0,686	3,011	0,179	1,186	2,30E-05	5,28E-07	2,35E-05	43,56	2,24%
0,252	3,909	0,357	1,635	6,51E-06	7,64E-07	7,28E-06	8,52	10,50%
0,344	3,851	0,296	1,537	9,02E-06	6,74E-07	9,70E-06	13,39	6,95%
0,407	3,459	0,266	1,418	1,19E-05	6,57E-07	1,25E-05	18,10	5,24%
0,44	3,342	0,215	1,366	1,33E-05	5,51E-07	1,38E-05	24,14	3,98%
0,524	3,022	0,205	1,212	1,75E-05	5,92E-07	1,81E-05	29,58	3,27%
0,693	3,133	0,194	1,225	2,23E-05	5,54E-07	2,29E-05	40,31	2,42%
0,278	6,147	1,207	2,454	4,57E-06	1,72E-06	6,29E-06	2,65	27,37%
0,325	4,608	0,894	1,938	7,12E-06	1,61E-06	8,74E-06	4,41	18,48%
0,329	3,763	0,767	1,806	8,83E-06	1,49E-06	1,03E-05	5,94	14,41%
0,374	3,474	0,605	1,596	1,09E-05	1,33E-06	1,22E-05	8,20	10,87%
0,525	3,296	0,547	1,497	1,61E-05	1,28E-06	1,74E-05	12,58	7,36%
0,638	2,754	0,45	1,169	2,34E-05	1,35E-06	2,47E-05	17,37	5,44%
0,641	2,624	0,412	1,105	2,47E-05	1,30E-06	2,60E-05	18,91	5,02%
0,446	4,96	0,115	2,532	9,08E-06	1,59E-07	9,24E-06	57,13	1,72%
1,197	6,902	0,191	3,863	1,75E-05	1,73E-07	1,77E-05	101,22	0,98%
1,574	5,905	0,16	3,451	2,69E-05	1,62E-07	2,71E-05	165,91	0,60%
1,753	5,287	0,122	2,779	3,35E-05	1,54E-07	3,36E-05	217,95	0,46%
0,259	4,467	0,067	2,746	5,86E-06	8,54E-08	5,94E-06	68,57	1,44%
0,479	4,028	0,0613	2,026	1,20E-05	1,06E-07	1,21E-05	113,42	0,87%
0,575	3,619	0,0508	2,003	1,60E-05	8,88E-08	1,61E-05	180,78	0,55%
0,737	3,641	0,063	2,379	2,04E-05	9,27E-08	2,05E-05	220,57	0,45%
0,844	3,469	0,0489	2,068	2,46E-05	8,28E-08	2,47E-05	296,92	0,34%
0,998	3,534	0,0462	2,02	2,85E-05	8,00E-08	2,86E-05	356,31	0,28%
1,202	3,524	0,0434	1,937	3,45E-05	7,84E-08	3,45E-05	439,30	0,23%
0,206	4,639	0,0285	2,77	4,49E-06	3,60E-08	4,52E-06	124,55	0,80%
0,392	4,392	0,0244	2,775	9,01E-06	3,08E-08	9,05E-06	292,92	0,34%
0,543	4,207	0,0209	2,451	1,30E-05	2,98E-08	1,31E-05	436,80	0,23%
0,785	3,845	0,0192	2,156	2,06E-05	3,12E-08	2,07E-05	661,57	0,15%
0,978	3,533	0,0191	1,967	2,80E-05	3,40E-08	2,80E-05	822,66	0,12%
1,214	3,438	0,017	1,795	3,57E-05	3,31E-08	3,57E-05	1075,92	0,09%

A Bin Ar	A Ref Ar	A Bin Xe	A Ref Xe	Q Ar	Q Xe	Q Total	QAr/QXe	% Q Xe
				mbar L/s	mbar L/s	mbar L/s		%
1,968	39,806	4,818	16,639	4,99E-06	1,01E-06	6,01E-06	4,9	16,87%
2,606	37,647	2,383	16,767	6,99E-06	4,97E-07	7,49E-06	14,1	6,64%
3,687	36,936	2,436	15,317	1,01E-05	5,57E-07	1,06E-05	18,1	5,23%
4,736	35,708	2,258	14,813	1,34E-05	5,34E-07	1,39E-05	25,1	3,83%
5,721	35,083	1,988	12,979	1,65E-05	5,36E-07	1,70E-05	30,7	3,15%
7,729	34,72	2,104	15,473	2,25E-05	4,76E-07	2,30E-05	47,2	2,07%
2,868	44,3	4,957	22,242	6,54E-06	7,80E-07	7,32E-06	8,4	10,66%
3,874	43,731	4,017	20,677	8,95E-06	6,80E-07	9,63E-06	13,2	7,06%
4,607	39,639	3,724	18,759	1,17E-05	6,95E-07	1,24E-05	16,9	5,59%
5,027	38,679	2,93	17,87	1,31E-05	5,74E-07	1,37E-05	22,9	4,19%
5,984	35,202	2,659	15,639	1,72E-05	5,95E-07	1,78E-05	28,9	3,35%
7,919	36,401	2,528	15,221	2,20E-05	5,81E-07	2,26E-05	37,8	2,58%
3,174	70,387	16,923	33,675	4,55E-06	1,76E-06	6,31E-06	2,6	27,86%
3,642	52,979	12,486	26,473	6,94E-06	1,65E-06	8,59E-06	4,2	19,21%
3,699	43,561	10,078	24,401	8,58E-06	1,45E-06	1,00E-05	5,9	14,42%
4,184	39,981	7,817	20,817	1,06E-05	1,31E-06	1,19E-05	8,0	11,06%
5,882	37,785	6,72	18,647	1,57E-05	1,26E-06	1,70E-05	12,5	7,43%
7,088	31,584	5,604	14,225	2,27E-05	1,38E-06	2,40E-05	16,4	5,73%
7,181	30,292	4,724	12,472	2,39E-05	1,33E-06	2,53E-05	18,1	5,25%
4,947	54,315	1,629	33,818	9,20E-06	1,69E-07	9,37E-06	54,6	1,80%
13,234	77,112	2,542	50,008	1,73E-05	1,78E-07	1,75E-05	97,4	1,02%
17,601	66,299	2,149	44,408	2,68E-05	1,69E-07	2,70E-05	158,3	0,63%
19,653	59,951	1,59	35,208	3,31E-05	1,58E-07	3,33E-05	209,5	0,48%
2,721	46,303	0,9425	36,606	5,94E-06	9,01E-08	6,03E-06	65,9	1,50%
5,084	43,499	0,8214	27,371	1,18E-05	1,05E-07	1,19E-05	112,4	0,88%
6,265	39,535	0,6466	28,147	1,60E-05	8,04E-08	1,61E-05	199,1	0,50%
8,16	40,439	0,8957	33,458	2,04E-05	9,37E-08	2,05E-05	217,5	0,46%
9,526	38,921	0,6967	29,309	2,47E-05	8,32E-08	2,48E-05	297,1	0,34%
11,204	40,024	0,6091	27,996	2,83E-05	7,61E-08	2,83E-05	371,3	0,27%
13,536	40,041	0,6031	26,25	3,41E-05	8,04E-08	3,42E-05	424,6	0,23%
2,126	46,141	0,408	37,052	4,65E-06	3,85E-08	4,69E-06	120,7	0,82%
4,106	45,307	0,3401	37,835	9,15E-06	3,15E-08	9,18E-06	290,9	0,34%
5,726	44,764	0,2905	34,371	1,29E-05	2,96E-08	1,29E-05	436,7	0,23%
8,51	41,651	0,2375	30,257	2,06E-05	2,75E-08	2,07E-05	751,1	0,13%
10,687	38,502	0,2538	27,474	2,80E-05	3,23E-08	2,81E-05	867,1	0,12%
13,434	38,308	0,2103	24,672	3,54E-05	2,98E-08	3,54E-05	1187,2	0,08%

